



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STAVEBNÍ**

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

**ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ**

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**STUDIUM CEMENTÁŘSKÝCH BYPASSOVÝCH  
ODPRAŠKŮ**

STUDY OF CEMENT BYPASS DUST

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Leoš Havlík**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.**

**BRNO 2017**



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Leoš Havlík
Název	Studium cementářských bypassových odprašků
Vedoucí práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2016
Datum odevzdání	26. 5. 2017

V Brně dne 30. 11. 2016

---

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Vedoucí ústavu

---

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Děkan Fakulty stavební VUT

## PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Elsevier, Scopus.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

H. Y. Ghorab, A. Mounir, N. Ghabrial, M. Rizk, S. Badawi & M. Khafaga Reuse of Cement Kiln Bypass Dust in the Manufacture of Ordinary Portland Cement, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Volume 43, Issue 6, 2004.

Forinton, J. RECYCLING KILN BYPASS DUST INTO VALUABLE MATERIALS, IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference, 2013, ISBN:978-1-4673-5553-7.

STANĚK, T. Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností. Brno, 2009. 85 s. VUT v Brně, FCh.

KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., SALEM, S., GHOMARI, A., DERRICHE, Z. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. Cement and Concrete research. 39(2009) 559-565.

## ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Bakalářská práce je zaměřena na studium vlastností a potenciálního využití bypassových odprašků z cementářské výroby ve stavebním průmyslu.

Zásady pro vypracování:

- studium teoretických podkladů výroby cementu, popis současných pecních systému a způsoby odtahu odprašků v jednotlivých cementárnách na našem území,
- popis současných způsobů zpracování a využití odprašků,
- provedení odběru odprašků z minimálně dvou cementáren,
- stanovení chemicko-mineralogického složení - XRD, DTA, REM, vyluhovatelnost,
- provedení extrakce solí postupem prováděným na ústavu THD, stanovení fázového složení extrahovaných solí a zbytku po extrakci,
- návrh potenciálního využití solí a zbytku po extrakci ve stavebním průmyslu.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

## STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

---

Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.  
Vedoucí bakalářské práce

## **ABSTRAKT**

CÍLEM PRÁCE JE STUDIUM CEMENTÁŘSKÝCH BYPASSOVÝCH ODPRAŠKŮ. PRÁCE JE ZALOŽENA NA TEORETICKÝCH PODKLADECH VZNIKU BYPASSOVÝCH ODPRAŠKŮ, JEJICH ZPŮSOBU ODTAHŮ V CEMENTÁRNÁCH ČESKÉ REPUBLIKY, A JEJICH NÁSLEDNÉHO ZPRACOVÁNÍ A VYUŽITÍ. V RÁMCI EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI TÉTO PRÁCE BYLA PROVEDENA EXTRAKCE DVOU VZORKŮ BYPASSOVÝCH ODPRAŠKŮ Z TUZEMSKÝCH CEMENTÁREN. VYHODNOCENÍ BYLO PROVEDENO METODOU X-RAY DIFRAKČNÍ (XRD) ANALÝZY.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

BYPASSOVÉ ODPRAŠKY, BYPASSOVÝ SYSTÉM, CHLORIDY, EXTRAKCE SOLÍ, CEMENT.

## **ABSTRACT**

THE AIM OF THIS THESIS IS THE STUDY OF CEMENT BYPASS DUST. THE WORK IS BASED ON THE THEORETICAL SUBSTANCES OF THE PRODUCTION OF BYPASS DUST AND SYSTEM OF OUTFLOW IN CEMENT FACTORIES IN CZECH REPUBLIC AND THEIR FOLLOWING PROCESSING AND USING. WITHIN THE EXPERIMENTAL PART OF THESE WORK WAS PERFORMED EXTRACTION OF TWO SAMPLES OF BYPASS DUST FROM INLAND CEMENT FACTORIES. EVALUATION WAS MADE BY X-RAY DIFFRACTION (XRD) ANALYSIS METHOD.

## **KEYWORDS**

BYPASS DUST, BYPASS SYSTEM, CHLORIDE, EXTRACTION OF SOIL, CEMENT.

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP**

Leoš Havlík *Studium cementářských bypassových odprašků*. Brno, 2017. 60 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 26. 5. 2017

---

Leoš Havlík  
autor práce

## **PODĚKOVÁNÍ:**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce. Velký dík patří také mé rodině, která mě během mých studií podporovala.

# OBSAH

1. ÚVOD .....	10
2. TEORETICKÁ ČÁST .....	11
2.1. CEMENT .....	11
2.1.1. VÝROBA PORTLANDSKÉHO CEMENTU .....	13
2.1.2. TĚŽBA.....	13
2.1.3. SUROVINY.....	14
2.1.4. ZÁKLADNÍ SUROVINY .....	14
2.1.5. KORIGUJÍCÍ SUROVINY.....	15
2.1.6. ZUŠLECHŤUJÍCÍ PŘÍSADY .....	15
2.1.7. DALŠÍ PŘÍSADY .....	16
2.1.8. SUROVINY POUŽÍVANÉ V CEMENTÁRNÁCH V ČESKÉ REPUBLICE .....	17
2.2. ZPŮSOBY VÝROBY SLÍNKU.....	17
2.2.1. SUCHÝ VÝROBNÍ PROCES .....	17
2.2.2. POLOSUCHÝ VÝROBNÍ PROCES .....	18
2.2.3. MOKRÝ VÝROBNÍ PROCES .....	19
2.2.4. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ SUROVIN NA SLÍNEK.....	20
2.2.5. MLETÍ SLÍNKU S PŘÍMĚSMI NA CEMENT.....	21
2.3. CHEMICKÉ SLOŽENÍ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU .....	22
2.4. MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU .....	22
2.4.1. ZÁKLADNÍ SLÍNKOVÉ MINERÁLY .....	23
2.4.2. ALIT.....	24
2.4.3. BELIT .....	24
2.4.4. TRIKALCIUMALUMINÁT .....	25
2.4.5. BROWNMILLERIT.....	26
2.4.6. SKELNÁ FÁZE .....	26
2.4.7. VEDLEJŠÍ SLOŽKY.....	26
2.5. PALIVA POUŽÍVANÁ PRO VÝPAL SLÍNKU.....	27



2.6.	PECNÍ SYSTÉMY .....	28
2.6.1.	VÝMĚNÍKY .....	28
2.6.2.	BYPASSOVÝ SYSTÉM .....	31
2.6.3.	PECE .....	35
2.6.4.	CHLADIČE .....	37
2.7.	CEMENTÁRNY V ČESKÉ REPUBLICE .....	38
2.7.1.	CEMENT HRANICE, a.s. ....	38
2.7.2.	ČESKOMORAVSKÝ CEMENT, a.s. závod MOKRÁ a RADOTÍN .....	41
2.7.3.	Závod RADOTÍN .....	41
2.7.4.	Závod MOKRÁ .....	43
2.7.5.	LAFARGE CEMENT, a.s. ČÍŽKOVICE .....	44
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	46
3.1.	CÍL PRÁCE.....	46
3.2.	METODIKA A POSTUP PRACÍ .....	46
3.3.	POUŽITÉ SUROVINY .....	48
3.4.	POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	49
3.5.	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ .....	50
3.6.	DISKUZE VÝSLEDKŮ .....	54
4.	ZÁVĚR .....	55
5.	POUŽITÁ LITERATURA .....	56
6.	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	59
7.	SEZNAM TABULEK .....	60

# 1. ÚVOD

V současné době je téměř ve všech cementářských pecích instalován bypassový systém z důvodu zamezení pecních nálepků, stabilnějšímu chodu pecní linky, umožnění spalování většího množství alternativních paliv a docílení vyšší kvality portlandského cementu.

Bypassový systém odvádí část kouřových plynů k filtru, kde se pevné částice přefiltrují, a ohřáté plyny jsou vedeny do výměníku. Tyto pevné částice jsou označovány termínem bypassové odprašky, jež jsou složeny z částečně vypálené surovinové směsi, a značného podílu chloridů a alkalických síranů. Díky vysokému podílu zmíněných solí, jsou bypassové odprašky nevhodné k vrácení do surovinové směsi bez dalších úprav.

Jedna z možností, jak tento vedlejší energetický produkt využít je extrakce alkalických chloridů a síranů z odprašků, která by umožnila získat tyto soli v čisté formě, a dále by bylo možné využít takto vyčištěné, a částečně kalcinované suroviny zpět pro výpal cementového slínku. Proto je bakalářská práce zaměřena na extrakci cementářských odprašků za předem zvolených podmínek.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

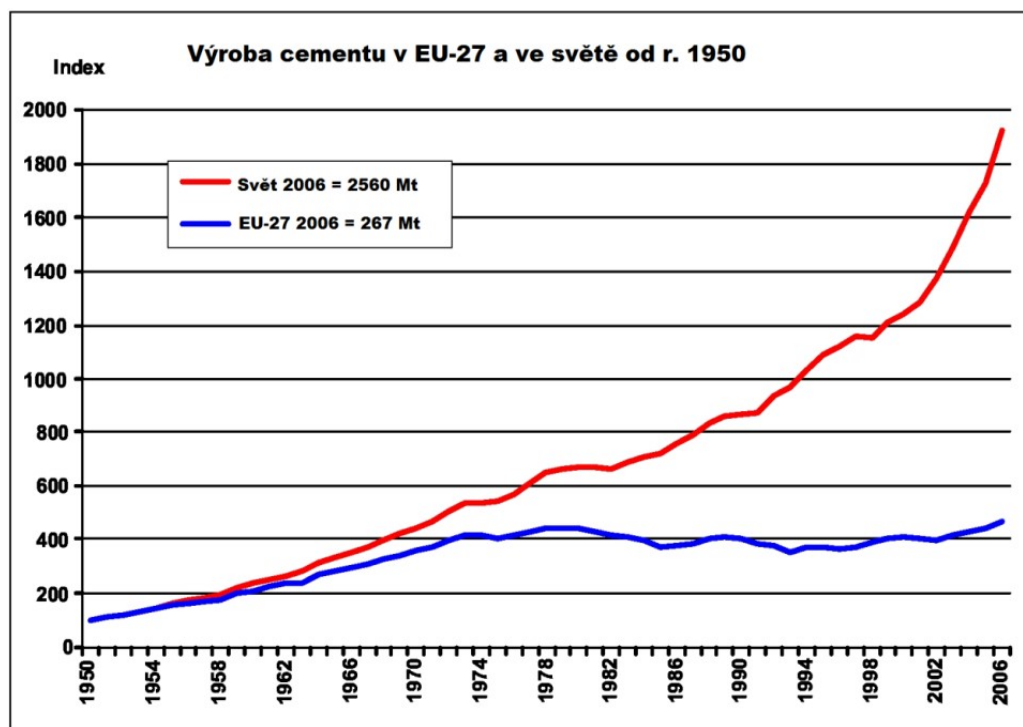
### 2.1. CEMENT

Cement je jemně mletý, nekovový, anorganický prášek a také hydraulické pojivo, které po smísení s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Důsledkem reakce mezi záměsovou vodou a složkami cementu dochází k hydraulickému vytvrzení z důvodu tvorby hydrátů křemičitanu vápenatého jako výsledku reakce. U hlinitanových cementů se vytváří hydráty hlinitanu vápenatého. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost i ve vodě. Cement je základním stavebním materiálem budov a inženýrských staveb.

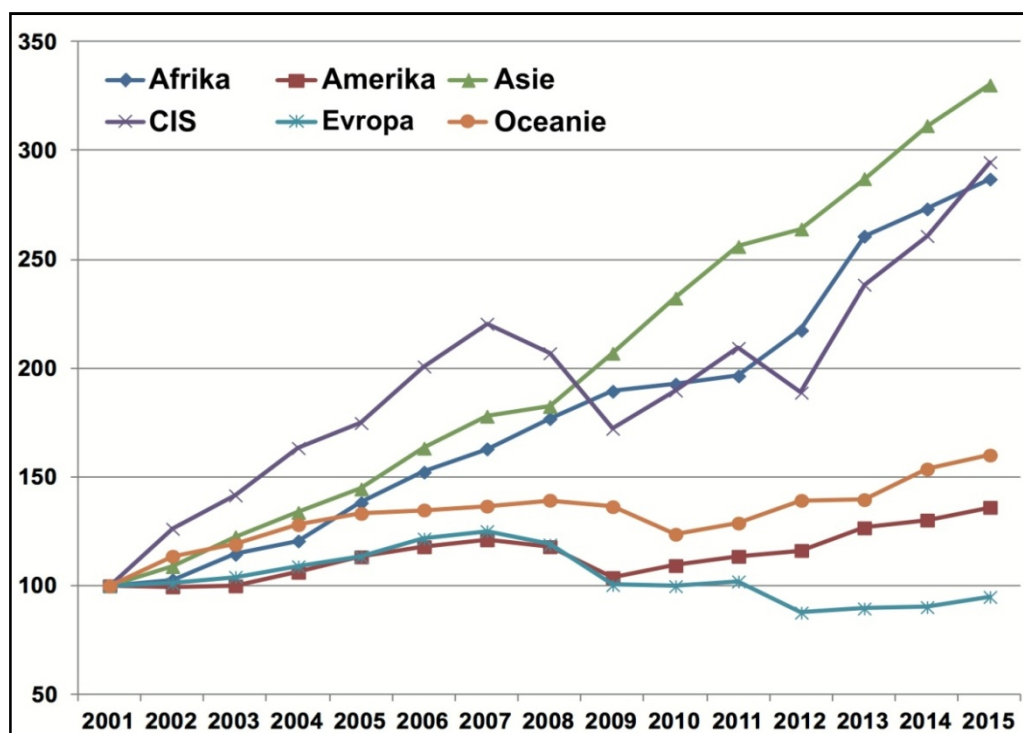
V Evropě bylo nalezeno používání cementu a betonu u velkých občanských staveb již ve starověku. Portlandský cement, který je nejčastěji používaným cementem u betonových staveb, byl patentován již v roce 1824. [24][9]

Podle chemického hlediska (převažující aktivní složky) můžeme rozdělit různé druhy cementů do tří skupin:

- křemičitanové cementy
- hlinitanové cementy, s převahou hlinitanů vápenatých
- jiné cementy, např.: železitanový, chromitanový atd. [3]



Obr. 1: Výroba cementu v EU a ve světě (1950 - 2006) [24]

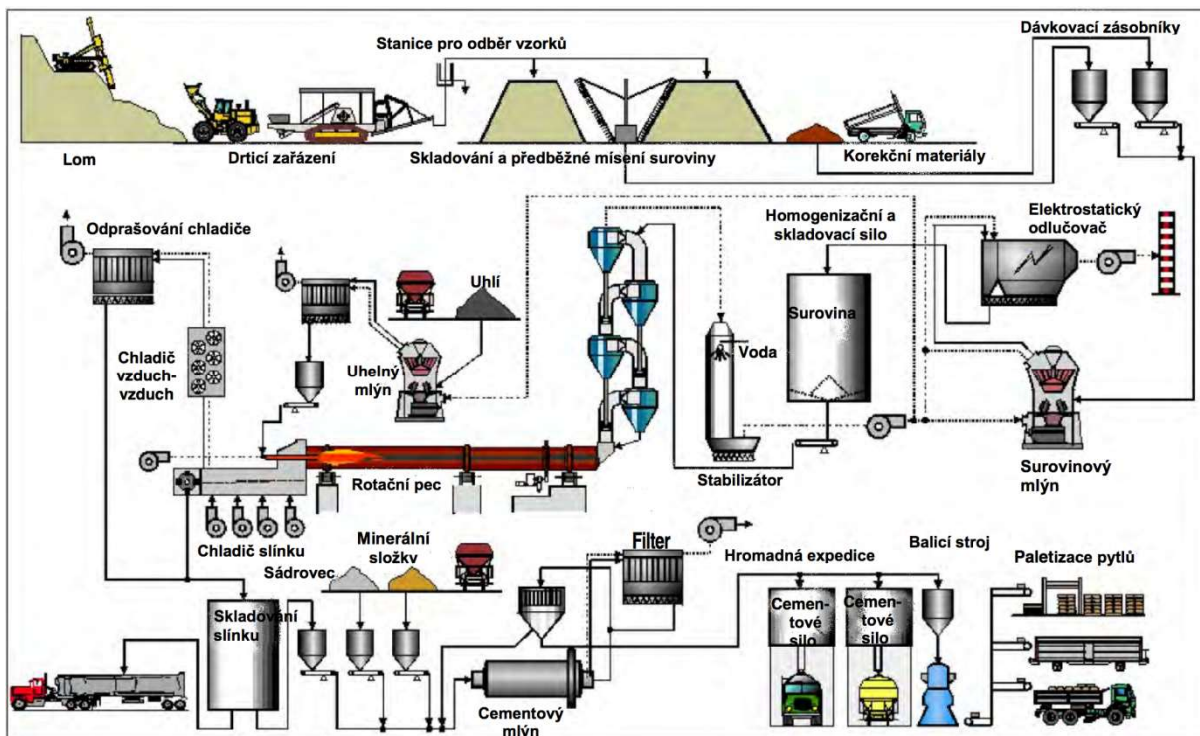


Obr. 2: Světová výroba cementu (2001 – 2015) [26]

### 2.1.1. VÝROBA PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Výrobu cementu můžeme rozdělit do tří hlavních kroků výroby:

- těžba, drcení, mletí a mísení surovin
- tepelné zpracování surovin na slínek (nejčastěji v rotační peci)
- mletí slínku s příměsmi na cement [3][4]



Obr. 3: Schéma obecného procesu výroby cementu [24]

### 2.1.2. TĚŽBA

Horniny vápence mají malou skrývku, a proto se těží nejčastěji povrchově. Skrývku je možné také zpracovat, pokud má vhodné chemické složení. Těžba by měla probíhat v letním období s půlročním předstihem. Cílem je získat vhodné chemické složení odvážených surovin už v lomu s co největší homogenitou. Vápencové horniny se proto těží ve více lomech současně nebo ve více vrstvách jednoho lomu. Pokud jsou v ložisku obsaženy vápenaté slíny s obsahem 60 - 80 % uhličitanu vápenatého, stačí těžit v jednom lomu. Těžba tvrdých hornin je prováděna vrtnými a trhačími pracemi (komorovým a clonovým odstřelem). [1][4]

### 2.1.3. SUROVINY

Hlavní suroviny, kterými je vápenec, slín, křída a lupek, se získávají v lomech. Většinou bývá lom poblíž výrobního provozu. Další suroviny, jako je železná ruda, vysokopecní struska, bauxit nebo slévárenský písek se dováží.

Suroviny používané k výrobě portlandského cementu rozdělujeme do tří základních skupin. Jsou to základní suroviny, tvořící převážnou část směsi, dále pak korigující suroviny, které jsou přidávány již v menším množství, a jako poslední surovinou jsou zušlechťující přísady, které se přidávají jen ve velmi malém množství, zpravidla několik desetin procent. [1][4]

### 2.1.4. ZÁKLADNÍ SUROVINY

Patří sem různé druhy vápenců, slíny, křídly, hlíny, břidly, vysokopecní strusky, nefelinové kaly apod. [5]

- VÁPENEC

Pro výrobu portlandského slínku se nejvíce hodí měkké, dobře drtitelné a snadno melitelné vápence, které mimo uhličitán vápenatý obsahují sloučeniny kyslíčnicku vápenatého s kyslíčnickem křemičitým, hlinitým nebo železitým. Vápence se melou na zrnitost 0,06 mm což je 60  $\mu\text{m}$ . Nejvíce reaktivní částice mají velikost zrn 5 - 10  $\mu\text{m}$ . Zrna o zrnitosti pod 5  $\mu\text{m}$  jsou nežádoucí, protože takto malé částice kalcinují již při nižších teplotách, vznikají vysoce aluminátové ferity a projeví se nedostatek vápna pro tvorbu trikalcium silikátu ( $\text{C}_3\text{S}$ ).

Není potřeba použít čistý vápenec, může tedy obsahovat nečistoty. Tvoří 75 % surovinové moučky. Vhodnější je použít slinité vápence z důvodu vyšší reaktivity než vysokoprocentní vápence. [1][4]

- ZEMINY

Tvoří 25 % surovinové moučky. Mezi zpevněné zeminy patří: břidly, břidlice (drť se a melou na velikost zrn 60  $\mu\text{m}$ ). Mezi nezpevněné zeminy patří: jíly, hlíny (drcení, mletí), rozplavování (jen u mokrého způsobu), částice 2 - 20  $\mu\text{m}$ . [1]

- CIZORODÉ A AKCESORICKÉ LÁTKY

- $\text{SO}_3$  - Obsah ve velmi malém množství do max. 3,5 % ve slínku a v surovinové směsi nejvýše 2 %. Jeho přítomnost zhoršuje výpal slínku a zpomaluje hydrataci.
- $\text{MgO}$  - max. do 5 %
- Alkálie ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) - max. do 2 %, tvorba pecních nálepků, výkvětů, alkalické rozpínání
- $\text{P}_2\text{O}_5$  - max. do 1 %
- Chloridy  $\text{Cl}^-$  - pochází ze spalování starých pneumatik a dochází k tvorbě nálepků [1][4]

### 2.1.5. KORIGUJÍCÍ SUROVINY

Zvyšují obsah oxidu železitého, což se řeší přidavkem železných rud nebo kyzových výpalků. V jiném případě jde o zvětšení obsahu oxidu hlinitého, kdy se přidává bauxit nebo jiné suroviny bohaté na oxid hlinitý. Patří sem:

- $\text{CaO}$  - vysokoprocenní vápenec (přídavek z vápenky)
- $\text{SiO}_2$  - křemenný písek, vysokoteplotní popílek, křemelina
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – bauxit
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - kyzové výpalky - odpad vznikající při pražení pyritu (výroba:  $2\text{FeS}_2$  (pyrit) +  $^{11}/_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_3$ ) [1][4]

### 2.1.6. ZUŠLECHŤUJÍCÍ PŘÍSADY

Zlepšují slinutí, nebo jiné vlastnosti slínku. Rozdělujeme je na intenzifikátory, mineralizátory a legující přísady. [4]

- INTENZIFIKÁTORY

Látky, které snižují viskozitu taveniny kapalné fáze vznikající ve slínku, což vede ke snížení pálicí teploty až o 100 °C. Přidávají se při výpalu těžce palitelných surovin (např. při výrobě bílého cementu) a u surovin s vysokoprocenním vápencem.

Patří sem například  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , fluoridy -  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CaSiF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ , oxidy železa. [1]

- MINERALIZÁTORY

Látky, které upřednostňují tvorbu jednoho slínkového minerálu na úkor jiného slínkového minerálu. V praxi je to většinou upřednostnění alitu  $\text{C}_3\text{S}$  před belitem  $\text{C}_2\text{S}$ . Např.:

- Sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) - sekundárně legující přísada, doporučován k usnadnění výpalu slínku v množství 2 - 4 % hmoty, zabraňuje tvorbě nálepků, podporuje vznik  $\text{C}_3\text{S}$ , snižuje obsah volného vápna a zlepšuje melitelnost slínku, příznivě ovlivňuje růst počátečních pevností a také snižuje 28 denní pevnosti maltoviny, osvědčila se i kombinace sádrovce s kazivcem.
- Kazivec ( $\text{CaF}_2$ )- dříve nejčastěji používaný při vysokém sycení cementářské suroviny vápnem, snižuje teplotu výpalu o 100 °C, urychluje vznik  $\text{C}_3\text{S}$  a potlačuje tvorbu  $\beta$  -  $\text{C}_2\text{S}$ . [1][4]

- LEGUJÍCÍ PŘÍSADY

Zlepšují hydraulické vlastnosti slínku a usnadňují jejich melitelnost. Např.: fosfáty, sádrovec, fosforečnany - apatit (sekundárně intenzifikátor), jeho obsah musí být do 1 %, více než 1 % způsobuje retardaci. [1]

#### 2.1.7. DALŠÍ PŘÍSADY

- $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  - Velmi účinný u těžkopalitelných směsí. Vhodný k použití i jako ztekucovač kalu, kterým lze snížit množství potřebné vody v kalu až o 8 %. Snižuje teplotu vzniku kapalné fáze o 30 - 150 °C. Urychluje tvorbu slínkových minerálů a zmenšuje obsah volného kyslíčnicku vápenatého ve slínku. Dávkování jako směs s 0,6 %  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a 1 %  $\text{CaF}_2$ .
- $\text{CaSiF}_6$  a  $\text{MgSiF}_6$  - působí podobně jako  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , dávkování cca 1,5 % hmot.
- Fosforit a Apatit - zlepšují výpal portlandského slínku, snižují teplotu výpalu a příznivě ovlivňují aktivitu slínku. [4]



### 2.1.8. SUROVINY POUŽÍVANÉ V CEMENTÁRNÁCH V ČESKÉ REPUBLICE

- Lafarge Cement, a.s. (Čížkovice) - slinuté vápence (bez nutnosti korekce), občas korekce vápencem z české křídly, Fe - korekce
- Cement Hranice, a.s. - devonské vápence, neogenní slídy, Fe - korekce
- Závod Mokrý - devonské vápence, kulmské břidlice, Fe - korekce
- Závod Radotín - silurské vápence, slinité břidlice, Fe - korekce
- Prachovice - silurský vápenec, břidlice, křemenný písek, Si - korekce, Fe - korekce [1]

## 2.2. ZPŮSOBY VÝROBY SLÍNKU

Při procesu výroby cementu začíná základní chemická reakce rozkladem uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ) cca při  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , přičemž se uvolňuje oxid vápenatý ( $\text{CaO}$  - vápno) a uniká plynný oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ). Tento proces je označován jako kalcinace. Poté následuje proces slinování, kde reaguje oxid vápenatý při vysoké teplotě ( $1400 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) s oxidem křemičitým ( $\text{SiO}_2$ ), hlinitým ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a železitým ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na křemičitany, hlinitany a železitany vápenaté, které vytvářejí slínek. Slínek se poté drtí nebo mele spolu se sádrovcem a jinými přísadami, čímž se vyrábí cement.

Podle způsobu mísení surovin můžeme rozdělit procesy na suchý, polosuchý a mokrá proces. [24]

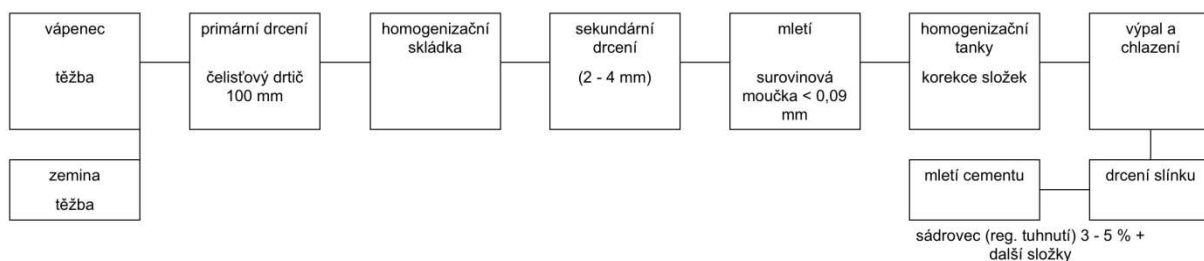
### 2.2.1. SUCHÝ VÝROBNÍ PROCES

U suchého výrobního procesu se surovina mele a suší na surovinovou moučku v podobě sypkého prášku. Někdy se ještě směs za přídavku vody zpracovává na sbalky nebo jiné vhodně tvarované kusy. Suchá surovinová moučka se přivede do pece s předehříváčem nebo předkalcinátorem. Méně časté je přivádění surovinové moučky do dlouhé suché pece. Tento suchý výrobní proces je

častěji používaný, zejména proto, že umožňuje účinné předehřívání surovinové směsi, a tím i vysokou tepelnou účinnost vypalovacího procesu, vysoký měrný výkon a ekonomickou efektivnost. Obsah vody obsažené v surovině je zde asi 2 %.  
[3][24]

#### Výhody:

- energeticky je to nejúspornější výrobní způsob
- velmi dobrá kvalita (což je hlavním důvodem omezení mokrého výrobního procesu)
- dobře říditelný
- umožňuje použití moderních pecních systémů



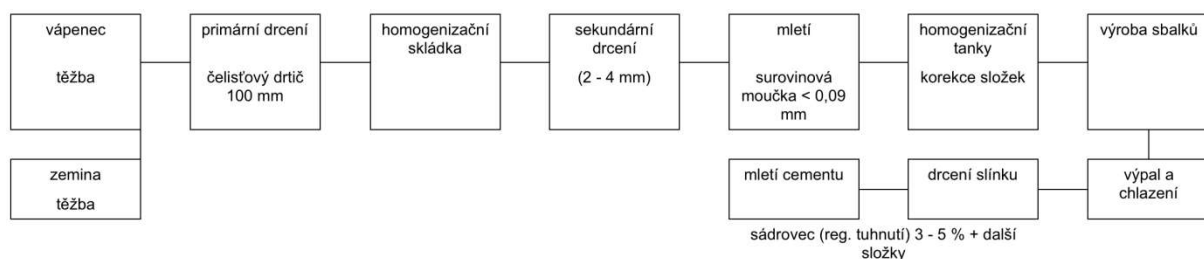
Obr. 4: Schéma suchého výrobního procesu [1][2]

### 2.2.2. POLOSUCHÝ VÝROBNÍ PROCES

Suchá surovinová moučka se granuluje s vodou a přivádí se do roštového předehříváče, který je umístěn před pecí nebo dlouhé pece vybavené řetězy.

Sbalky jsou tvořeny 12 - 14 % vodou s přidavkem 11 - 12 % koksové krupice.

[1][6]



Obr. 5: Schéma polosuchého výrobního procesu [1][2]

### 2.2.3. MOKRÝ VÝROBNÍ PROCES

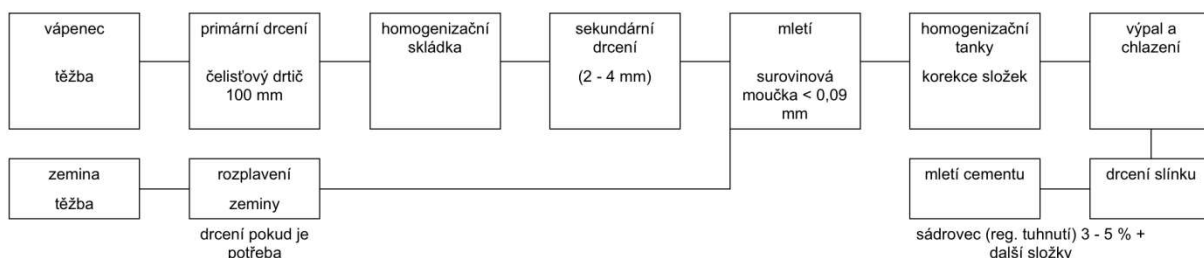
Používá se, je-li zemina jako druhá surovina roztavitelná. Suroviny se melou ve vodovodní suspenzi na čerpatelný kal. Kal se potom dopravuje do pece přímo a nebo nejprve do sušičky kalu, a zde je nutno vynaložit velké množství energie k odstranění vody. Mletí a mísení ve vodní suspenzi je na druhou stranu účinnější. Obsah vody obsažené v surovině je zde 12 až 13 %. [1][3][24]

#### Výhody:

- menší konstrukční a ekonomická náročnost na rozdružování zeminy
- mokrá surovina se mele rychleji než vysušená
- vysoce kvalitní slínky díky dokonalé homogenitě
- mletím za mokra je prášivost omezena na minimum

#### Nevýhody:

- možné zamrzání kalu v zimním období
- neekologické zavedení vodního hospodářství
- energeticky náročnější - vysoká spotřeba tepla na vysušení surovinového kalu
- spotřeba velkého množství vody
- dražší [1][2][4][24]



Obr. 6: Schéma mokrého výrobního procesu [1][2]

Výběr vhodného procesu se řídí stavem suroviny, zda je v suchém nebo mokřém stavu. Velká část světové produkce slínku je založena na mokřém výrobním způsobu. Zato v Evropě je díky lepší dostupnosti suchých surovin založeno více než 90 % produkce na suchém výrobním způsobu. V České republice se cement vyrábí pouze suchým způsobem. Ještě v roce 1990 však byly u nás v provozu tři cementárny, které pracovaly mokřým způsobem výroby, a které produkovaly 14 % z celkového množství vyrobeného slínku. V České republice byla poslední cementárna v Maloměřicích, která provozovala mokřý výrobní způsob, už je ale zavřená. [2][22][24]

Postup výroby bílého cementu je podobný výrobě šedého cementu. Tento proces zahrnuje výběr surovin, jejich skladování a přípravu, skladování a přípravu paliv, pálení slínku v pecním systému, bělení/chlazení a mletí, za přísně sledovaných podmínek napříč všemi stádii procesu, aby bylo možno zabránit kontaminaci a nežádoucím změnám produktu. Avšak hlavní technologický rozdíl je kombinace chlazení a bělení. Tyto kroky jsou potřebné ke zlepšení bělosti tohoto speciálního druhu cementu, a aby se zajistila jednotná barva. [24]

#### **2.2.4. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ SUROVIN NA SLÍNEK**

Při pálení suroviny probíhají hlavní reakce v několika po sobě jdoucích stádiích.

Surovinová směs obsahuje různé množství vody podle jejího způsobu výroby. Surovinovinové kaly mají cca 30 - 40 % vody, sbalky cca 12 - 15 % vody, a suchá směs asi 2 % vody. Tato voda unikne ze směsi při sušícím stádiu pece při teplotě do 200 °C.

Dalším stádiem je přehřívání směsi, kdy při vyšších teplotách do 750 °C uniká již voda chemicky nebo fyzikálně vázaná. Obsažené organické látky se začínají spalovat.

V dalším stádiu, které je označováno jako stádium dekarbonatace nebo také kalcinace, dochází již ke znatelnému rozkladu vápence, což se děje při cca 900 - 1200 °C. Dochází zde ke vzniku  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>F a CA.

Další stádium je označováno jako exotermické, protože při vzniku hlinitanů, železitanů a křemičitanů se uvolňuje i teplo. Vznikají zde i rychlejší reakce při

teplotě vyšší než 1200 °C. Vznikají tu hlavně minerály:  $\beta$ -  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_3A_5$ ,  $C_4AF$  a  $C_5A_3$ . Také je toto stádium označováno jako stádium suchého slinování, protože tyto reakce probíhají ještě bez vytvoření taveniny.

Při teplotách nad 1300 °C vzniká již tavenina. V tavenině reaguje  $CaO$  s  $C_2S$ , kdy vzniká  $C_3S$  (alit). Za teplot 1300 - 1450 °C pokračuje i tvorba dalších slínkových minerálů. Toto stádium je označováno jako stádium taveninového slinování, protože tyto reakce probíhají částečně i v tavenině.

Posledním stádiem výroby cementového slínku je jeho chlazení. Jeho hlavním cílem je, aby se při výpalu vzniklé minerály a tavenina v co nejmenším množství přeměnily v jiné minerály nebo ve stejné minerály se stabilnější modifikací. Toho se dosahuje co nejrychlejším ochlazováním slínku. Používají se chladiče bubnové, planetové, roštové (Recupol, Kawasaki a rychlochladiče - Fuller). Dnes se nejvíce používají chladiče roštové. [1][4]

Cementy s rychle ochlazeným slínkem mají rychlejší nárůst pevností, vyvíjejí větší hydratační teplo, mají lepší odolnost proti působení síranových vod a mají menší smrštění než slínky, které byly pomalu chlazené. Rychlé chlazení slínku také usnadňuje jeho mletí. [4]

Výpal slínku probíhá v rotačních nebo šachtových pecích. Nejčastěji používaným pecním systémem je rotační pec, která je buď jako dlouhá pec bez výměníku (má jeden hořák, délka pece je 150 - 200 m) a nebo krátká pec s výměníkem (40 - 100 m). [1][2]

Vyrobený slínek je po vypálení uložen v zakryté hale po dobu 4 - 6 týdnů, kde dochází k jeho dozrání. V době dozrávání slínku dochází k jeho chladnutí, a také se vyrovnávají výkyvy ve složení. Nové závody uchovávají slínek v betonových nebo kovových silech. [3][4]

## **2.2.5. MLETÍ SLÍNKU S PŘÍMĚSMI NA CEMENT**

Slínek je po vypálení ve formě granulí, kdy poměrně dobře odolává vlhkosti. Teprve mletím dosáhne schopnosti rychlé reakce s vodou a tuhnutí. Před mletím se slínek drtí ve válcových nebo kuželových drtičích, a potom se rozemílá v oběhových

mlýnicích s přidavkem sádrovce 2 - 6 %. Sádrovec se dodává jako zpomalovač tuhnutí, aby mohl být cement běžně zpracováván. Také se někdy přidávají povrchově aktivní látky v malém množství, které zkracují dobu mletí o 10 - 35 % (např. sulfitový louh). Struska se přidává při mletí slínku. [3][10]

## 2.3. CHEMICKÉ SLOŽENÍ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

Chemické složení portlandského slínku (Tab. 1), což je zejména poměr základních složek  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , má sice primární význam, avšak vlastnosti produktu závisí i na způsobu tepelného zpracování (podmínkách

Tab. 1: Chemické složení portlandského slínku [3][4]

Oxid	Obsah [%]	Průměr [%]
$\text{CaO}$	59 - 67	65
$\text{SiO}_2$	16 - 26	21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4 - 8	6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1 - 6	3
$\text{MgO}$	0,3 - 5	2
$\text{K}_2\text{O}$	0,4 - 0,9	
$\text{Na}_2\text{O}$	0,2 - 0,6	
$\text{MnO}$	0 - 3	
$\text{TiO}_2$	0,1 - 0,5	

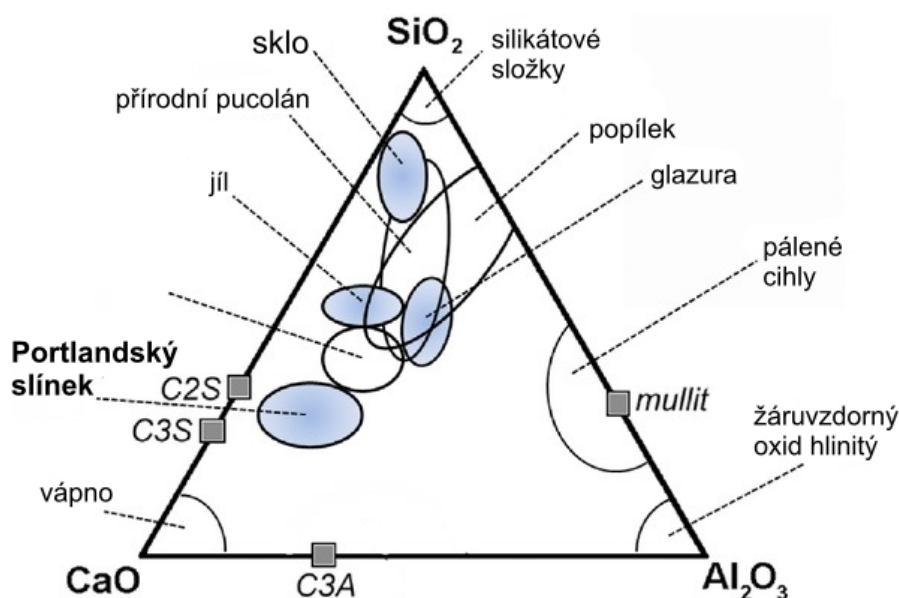
vysokoteplotních reakcí) a úpravě slínku mletím, popřípadě přidáním dalších látek k cementu. [3][4]

## 2.4. MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

O konečných vlastnostech slínku a cementu nerozhoduje přímo chemické složení, ale mineralogické složení. Dva cementy se stejným chemickým složením mohou mít odlišné vlastnosti, např. když je v jednom z nich obsažen  $\text{C}_3\text{S}$ , a ve druhém je část  $\text{C}_3\text{S}$  rozložena na  $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO}$  (chemické složení se nezměnilo). Záleží i na tom, jestli  $\text{C}_2\text{S}$  je v modifikaci  $\beta$  nebo jen slabě hydraulické modifikaci  $\gamma$ .

Pomocí fázových diagramů, které nám umožňují grafické odečtení nebo výpočty podílu jednotlivých fází, můžeme určit fázové složení slínku. Fázový diagram soustavy  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  je znázorněn na Obr. 7, kde je i označeno kroužkem složení portlandského slínku, který leží v trojúhelníku vymezeném spojnici bodů o složení  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  a  $\text{C}_3\text{A}$ , krystalizační dráha musí končit v invariantním bodě, kde jsou tyto tři fáze v rovnováze, tj. s teplotou tání  $1455^\circ\text{C}$ .

Při teplotě  $1455^\circ\text{C}$  máme tedy při maximální entalpii v rovnováze taveninu o složení příslušejícím invariantnímu bodu  $1455^\circ\text{C}$  a krystaly  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  a  $\text{C}_2\text{S}$ . Postupným odebíráním tepla  $\text{C}_2\text{S}$  (resp.  $\text{C}_3\text{A}$ ) krystalizuje tak, že všechna tavenina přejde ve směs krystalů  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  a  $\text{C}_3\text{A}$ . A toto je konečné fázové složení, které se již při dalším ochlazení systému nezmění. [3]



Obr. 7: Fázový diagram soustavy  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [27]

#### 2.4.1. ZÁKLADNÍ SLÍNKOVÉ MINERÁLY

Vznikají při tepelném rozkladu vápence, kdy uvolněný oxid vápenatý reaguje s dalšími složkami surovinové směsi. [12]

Slínkové minerály obsažené v portlandském slínku jsou znázorněny v Tab. 2.

Tab. 2 - Fázové složení portlandského slínku [1][2][3]

Slínkový minerál	Chemický vzorec	Obsah ve slínku [%]	Častý obsah [%]
TRIKALCIUMSILIKÁT (ALIT)	$C_3S$	35 - 65	65
DIKALCIUMSILIKÁT (BELIT)	$C_2S$	20	20
TRIKALCIUMALUMINÁT	$C_3A$	8 - 10	8
BROWNMILLERIT (CELIT)	$C_4AF$	10	10
Volný CaO		< 2	1
Volný MgO (periklas)		< 6	1,5

#### 2.4.2. ALIT

Je nejdůležitějším slínkovým minerálem. Alit byl obsažen ve slínku v minulosti kolem 60 %, v současnosti je to kolem 65 % díky dokonalejšímu chlazení.

Čistý  $C_3S$  se vyskytuje ve více polymorfních modifikacích. Tvoří hlavní součást alitu, v němž se vyskytuje v menším množství  $C_3A$ , MgO, FeO,  $Fe_2O_3$ , MnO i  $P_2O_5$ .

Vzniká při teplotách nad 1250 °C. Ve slínku je alit v nestabilním podchlazeném stavu, stabilní je při teplotách mezi 1250 - 1900 °C.

Alit se vyznačuje velkou reaktivitou, která se projevuje rychlým nárůstem zejména počátečních pevností a značným vývinem hydratačního tepla s hodnotou 500 kJ/kg. Je lépe melitelný oproti belitu. [1][2][4]

#### 2.4.3. BELIT

Je druhým nejrozšířenějším materiálem ve slínku. Jeho obsah ve slínku je okolo 20 - 25 %. Ve formě pevného roztoku obsahuje další složky, hlavně  $Fe_2O_3$ . Vyznačuje se pomalejším nárůstem pevnosti, avšak velmi dobrými dlouhodobými pevnostmi. Hydratace probíhá pozvolna s nízkým vývinem hydratačního tepla s hodnotou 250 kJ/kg.

Belit je odolnější oproti alitu, tvoří se v něm méně výkvětů a bývá znečištěn alkáliemi.



Belitický cement se používá zejména pro stavby mohutných konstrukcí z důvodu nízkého vývinu hydratačního tepla.

Minerál belit je znečištěn draselnou alkálií, která v něm vytváří :



Belit se vyskytuje v pěti polymorfních modifikacích:  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - se dělí ještě na vysokoteplotní a nízkoteplotní typ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Z nichž  $\alpha$ ,  $\alpha'$  a  $\gamma$  modifikace jsou stabilní, zatímco  $\beta$ - modifikace je metastabilní.

- $\alpha$  -  $\text{C}_2\text{S}$  - vznik nad 1420 °C, je velmi reaktivní
- $\alpha'$  -  $\text{C}_2\text{S}$  - velmi reaktivní
- $\beta$  -  $\text{C}_2\text{S}$  - vznik při teplotách 675 - 1420 °C
- $\gamma$  -  $\text{C}_2\text{S}$  - vznik při teplotě pod 675 °C, vznik je doprovázen rozpadem  $\text{C}_2\text{S}$  (šachtové pece se ucpávají), nemá hydraulické vlastnosti

Všechny reakce jsou pomalé. Při chladnutí se  $\alpha$  -  $\text{C}_2\text{S}$  přeměňuje rychle a vratně ve formu  $\alpha'$ . Při dalším chladnutí může dojít ke strukturním přeměnám různými cestami :

- a)  $\alpha'$  se přechladí na normální teplotu jako metastabilní fáze
- b)  $\alpha'$  se při 670 °C přemění na  $\beta$  - modifikaci, která je při normální teplotě stálá - metastabilní
- c)  $\alpha'$  se přemění v  $\gamma$  - modifikaci buď přímo, nebo přes  $\beta$ - modifikaci [1][2][3][4]

#### 2.4.4. TRIKALCIUMALUMINÁT

V portlandském slínku je obsažen v množství od 8 - 10 %. Pro trikalciualuminát je charakteristické rychlé tuhnutí a tvrdnutí. Proto ke zpomalení tuhnutí se k slínkům, obsahujícím většího množství  $\text{C}_3\text{A}$ , přidává sádrovec v množství 5 - 6 %, který má funkci regulátoru tuhnutí. Konečné pevnosti jsou poměrně nízké. Při déle trvajícímu tvrdnutí se již vliv  $\text{C}_3\text{A}$  neprojevuje.

Slínek portlandského cementu s vyšším obsahem  $\text{C}_3\text{A}$  působí nepříznivě na jeho objemové změny, kdy dochází k většímu smršťování cementu i na jeho odolnost proti síranové vodě.

Produkují velký vývin hydratačního tepla cca 865 - 1090 kJ/kg během 28 dní, čímž je nutno ošetřovat zrající betonové konstrukce. Například pro stavby přehrad se z důsledku vysokého vývinu hydratačního tepla mají používat jen cementy s velmi nízkým obsahem  $C_3A$  ve slínku.

U bílého cementu  $C_3A$  nahrazuje minerál brownmillerit. [1][2][4]

#### 2.4.5. BROWNMILLERIT

Ve slínku je obsažen v množství cca 10 %. Je jediným barevným prvkem v cementu díky oxidu železitému.

Vyznačuje se pomalým růstem pevností betonu a nízkým vývinem hydratačního tepla dosahující hodnoty cca 420 kJ/kg. Je nejlépe chemicky odolný ze všech slínkových minerálů, proto je snaha jeho obsah zvýšit v síranovzdorných cemenotech na úkor trikalciumaluminátu. [1][2][4]

#### 2.4.6. SKELNÁ FÁZE

Zůstala po vychlazení v tavenině. Je obsažena ve slínku v různém množství 2 - 25 %, výjimečně i 50 %. Bývá považována někdy za součást tmavé mezihmoty, ve které je obsaženo : kysličník hořečnatý,  $C_3A$ ,  $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$  a  $K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ .

Vznikla nedokonalou krystalizací. Má značnou vaznost, malé smrštění (je tedy objemově stálá) a také dobrou odolnost vůči vlivu síranových vod.

Přítomnost sklovité fáze zhoršuje melitelnost slínku. [1][2][4]

#### 2.4.7. VEDLEJŠÍ SLOŽKY

- MgO: Ve slínku portlandského cementu je obsažen jako volný periklas a jako součást tuhých roztoků ve skle,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ . Buď je v surovině obsažen a nebo není. Povolené množství je 5 % MgO.
- Volné CaO: Vzniká, když je málo chlazen slínek. Je škodlivé, protože reaguje se zpožděním jako MgO :  
 $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$  (Portlandit). Je objemově nestále.

- Alkálie: Tvoří se pecní nálepky a výkvěty (s malou pravděpodobností).
- Chloridy: Způsobují společně s alkáliemi zalepení pecí, což je důvodem k instalaci bypassového odtahu spalin. Do cementu se dostávají ze sekundárních paliv (staré pneumatiky).
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Je obsažen zpravidla do 1 %. Nad 1 % zpomaluje hydratační proces (retardace). Působí pozitivně na výpal portlandského slínku. [1][2][4]

## 2.5. PALIVA POUŽÍVANÁ PRO VÝPAL SLÍNKU

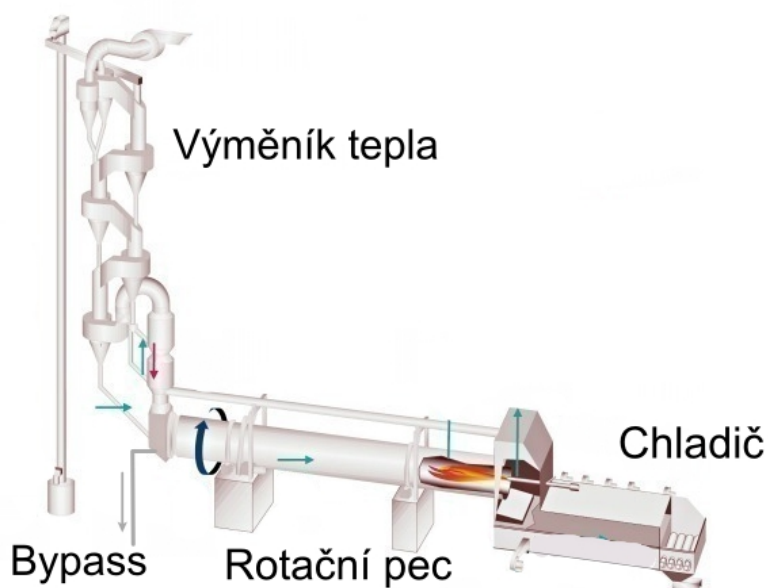
V cementářském průmyslu se spotřebovává nejen velké množství elektrické energie, ale také velké množství paliv. Palivo je potřebné nejen k výpalu slínku, ale i k sušení (surovin, hydraulických přísad, vysoušení uhlí) nebo k předehtřívání. Nejvíce paliva se spotřebuje při výpalu slínku, proto se ke snížení nákladů na výpal využívají i alternativní paliva, jejichž hlavní výhodou je zpracování odpadů a úspora nákladů na vytápění. Nevýhodou alternativních paliv je nižší výhřevnost, proměnné složení a měnící se kvalita slínku. Nespálitelná část alternativních paliv je smísena s cementovým slínkem.

Jako energeticky využitelné odpady mohou být pevné nebo kapalné materiály. Z pevných materiálů to jsou: pneumatiky, masokostní moučka, textil, papír, plasty, spalitelné části z automobilů a další. A z kapalných materiálů to jsou: oleje, PCB - polychlorované bifenylly z olejů, ředidla, rozpouštědla a barvy.

Prvními alternativními palivy, které byly použity v cementářských provozech, byly odpadní oleje, na nichž byla zaznamenána schopnost cementářské linky rozložit polychlorované bifenylly bez nebezpečí zpětného vzniku dioxinů. Dnes jsou klasickým cementářským alternativním palivem použité pneumatiky. [12]

## 2.6. PECNÍ SYSTÉMY

Pecní systém je složen z výměníku s předkalcinátorem, bypassového odtahu, pece a chladiče. Takto sestavený pecní systém představuje dokonalý způsob pro zachycení a bezodpadové zneškodnění škodlivin, vznikajících při spalování paliv. [12]



Obr. 8: Schéma pecního systému [28]

### 2.6.1. VÝMĚNÍKY

Slouží ke snížení spotřeby energie. Výměníky tepla pro krátké rotační pece se používají pro všechny způsoby výroby (suchý i mokrý proces). Jsou umístěny před rotační pecí. Surovinová směs uložená v zásobnících přichází do výměníku, kde dochází k přehřívání, vysušování a kalcinaci surovinové moučky. Teplota suroviny ve výměníku by neměla překročit 800 °C, aby nedocházelo k ucpávání spojovacího potrubí. V současnosti jsou k výměníkům přidávány předkalcinátory s topeništěm, což umožňuje větší využití alternativních paliv s nižší výhřevností.

V České republice se zabývá výrobou výměníků firma PSP Engineering z Přerova, kde se vyrábí i rotační pece, chladiče, třídíče a drtiče. V současnosti jsou pecní linky na výpal slínku opatřovány cyklónovým výměníkem typu LUCY (Low

Underpressure CYclone - což v překladu znamená: nízký podtlakový cyklón).  
[1][2][3][4][23]

Typy výměníků: pro polosuchý výrobní způsob (systém LEPOL), výměníky pro mokré výrobní způsob, výměníky pro suchý výrobní způsob (systém HUMBOLDT - Obr. 9, dvoustupňový Přerovský výměník, jednovětvový pětistupňový Přerovský výměník a systém DOPOL). [1]

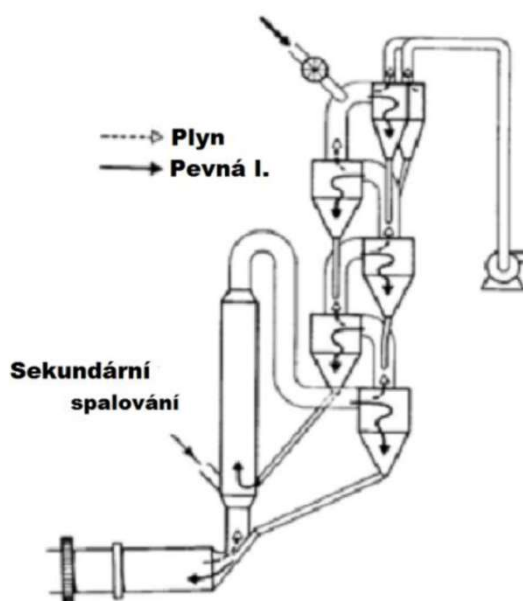
Princip tepelného výměníku spočívá v tom, že spaliny z rotační pece proudí cyklónovými stupni od paty pece směrem nahoru. Suchá jemně mletá moučka složená z vápence a určitého množství příměsí se přidává k odpadním plynům před nejvyšším cyklónovým stupněm. Dochází zde k přímému styku jemně rozemletého vápence s horkými kouřovými plyny a dochází k předávání tepla a k chemickým reakcím vápence se složkami kouřových plynů. V cyklónech se surovina odděluje od plynu tak, že plyn spirálovitě uniká vzhůru díky vstupu, který je zaústěn šikmo pod úhlem, aby se vytvořil vír v cyklónu a dolů z cyklónu vypadávají částice prachu. Postup se opakuje v každém stupni cyklónu, kde surovinová moučka prochází samospádem, dokud se předeřhřátá moučka nevypustí z posledního stupně do rotační pece. Cyklóny jsou na sebe vzájemně napojeny. Z nejvyššího cyklónového stupně je vyveden odpadní plyn s teplotou 300 - 400 °C, který je používán k sušení surovin. [2][12][24]

Vstupující moučka do rotační pece je již kalcinována na 30 %, díky tomu, že je pecní vsázka již vytápěna na teplotu cca 850 °C za použití odpadních plynů.

V minulosti byly vážné problémy se čtyřstupňovými výměníky, kdy cirkulující prvky (sírany, alkálie, chloridy) ze vsázky nebo spalování paliv, způsobovaly nánosy v cyklónech a na stěnách kouřovodů, což byl důsledek zablokování a odstávky pecí trvajících několik dní. Řešením tohoto problému je zavedení bypassu pecního plynu.  
[1][2][4]

- **System HUMBOLDT**

V České republice se používá tepelný výměník typu HUMBOLDT s předkalcinátorem (cementárna Mokrý a Radotín). Je to čtyřstupňový výměník složený ze čtyř cyklónů zapojených za sebou. Ohřátý vzduch je hnán ventilátorem. Systém Humboldt produkuje cca 1500 tun slínku za 24 hodin. [1][2]



Obr. 9: Schéma výměníku HUMBOLDT s předkalcinátorem [24]

Výhody a nevýhody tohoto systému:

- Výměníky zachycují ze slínku těkavé alkálie a vrací je zpátky do pece. Tím se zvyšuje jejich obsah ve slínku, což může nepříznivě ovlivňovat vaznost cementu. Zvyšováním obsahu alkálií vede i k tvorbě nálepků z alkalických chloridů.
- Potřeba značné výšky konstrukce pro výměník a velké odprašovací zařízení pro teplotu do 300 °C.
- Lze v tomto systému vypalovat jak plastické, tak i neplastické suroviny.
- Při malých provozních nákladech mají velkou účinnost. Uvádí se, že výměníky typu Humboldt mají měrnou spotřebu tepla 2900 - 3000 kJ/kg slínku.
- Jednoduchá konstrukce, spolehlivý provoz, nemají pohyblivé části.

- Podmínkou dobrého chodu výměníku je nízká vlhkost surovin, stejnoměrné složení surovinových směsí, rovnoměrné dávkování směsi a používání paliv s nízkým obsahem popela. [1][2][4]

## 2.6.2. BYPASSOVÝ SYSTÉM

Paliva ale i suroviny obsahující chlór, síru a alkálie, unikají do pecního systému, kde funguje vnitřní cirkulace mezi pecí a výměníkem jako obohacující cyklus.

Důsledky vysokého vstupu škodlivin jsou následující: S vyšší koncentrací těchto chemických látek způsobuje tvorbu usazenin a pecních nálepků v oblasti kalcinátoru, vstupního otvoru pece a dvou spodních stupňů výměníku. Dochází také ke tvorbě kroužků v peci, neboli zužování průřezu pece. Vysoký vnitřní a vnější koloběh těkavých škodlivin, a tím ohrožení kvality slínku. Kyselá koroze ocelových dílů. Nerovnoměrný provoz pecní linky, omezený výkon a nárůst kalorické spotřeby. [4][8][24]

Obvykle se doporučuje instalace bypassu při překročení některého z těchto limitů:

- obsah chloridů v surovinové moučce  $>0,025 \%$
- celkový vstup chlóru do linky  $>0,40 \text{ g Cl}^-/\text{kg slínku}$  ( $400 \text{ g Cl}^-/1 \text{ t slínku}$ )
- celkový vstup síry do linky  $>16 - 19 \text{ SO}_3/\text{kg slínku}$
- celkový vstup škodlivin do linky  $\sum (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 + \text{Cl}^-) > 32 \text{ g/kg slínku}$  [8]

Díky vysoké cirkulaci škodlivin: chlóru, alkálií a v menší míře i síry je důležité zařazení bypassu plynu u vstupu do pece. Odtah teplých plynů a suroviny vede ke zvýšené spotřebě energie okolo  $6 - 12 \text{ MJ/tunu slínku}$  na  $1 \%$  odvedeného plynu na vstupu do pece. Bypassové odprašky tvoří  $5 - 20 \%$  vyrobeného slínku. Typickými podíly bypassu jsou bypass chlóru do  $15 \%$  a bypass síry až do  $70 \%$ . [4][24]

Principem bypassu je vyvedení části proudu vzduchu nesoucího částice a opouštějícího pec, takže obchází cyklónový systém. Bypassový plyn je pak chlazen za účelem kondenzace alkálií, a před jeho vypuštěním prochází prachovým

odlučovačem. Bypassový prach je buď odvážen na skládku, a nebo pokud vyhovuje chemicky, se většinou vrací zpět do mlýnice a smíchá se s cementem.

Základem pro energeticky efektivní výrobu slínku je rovnoměrný provoz pece s minimálními poruchami a předcházení tvorbě nálepků a následným odstávkám pecního systému na několik dní. [24]

Bypassem je označován odtaž částí pecních plynů z rotační pece, následné rychlé ochlazení pecních plynů a jejich vyvedení do filtru.

Bypassové plyny jsou odtaheny z přechodového kusu rotační pece (s teplotou 900 - 1000 °C) do chladicí komory, kde jsou rychle (šokově) ochlazeny tyto horké plyny (na teplotu cca 300 - 400 °C) a dojde přitom ke kondenzaci veškerých sloučenin alkálií na prachových částech bypassových plynů.

Bypassový systém je nutný pokud je obsah v surovinovém základu s obsahem alkálií větší jak 2 %, obsah chlóru vyšší jak 0,02 % a obsah SO<sub>3</sub> vyšší jak 0,5 %. Zavedení bypassového systému vede ke zlepšení kvality vypáleného slínku, kde omezuje především obsah alkálií. Napomáhá proti tvorbě nálepků jak ve výměníku, tak i u vstupu do pece.

Koncentraci alkálií a chloridů lze sledovat v horké surovinové moučce v přechodovém kusu pece, nebo v prachu, který je nesen pecními plyny. Dle zjištěné koncentrace lze nastavit odtaž bypassu tak, bylo odtahováno optimální množství pecních plynů, aby nedocházelo k tvorbě pecních nálepků.

Pomocí cyklónu při teplotě cca 350 °C lze separovat hrubší částice (nad 70 µm) z bypassových plynů a vracet je zpět do pece nebo výměníku. Bypassový plyn s jemnějším obsahem částic je dále pak chlazen na teplotu 150 °C, aby bylo možné jej odprašovat přes tkaninový filtr. [5][7][24]

Požadavky na cement jsou dány dle:

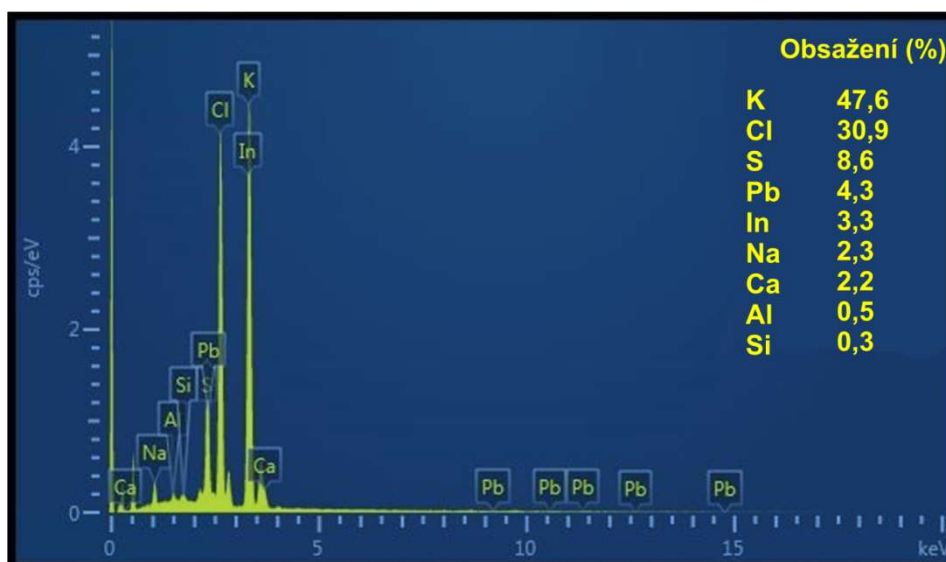
- deklarace obsahu A. E. (Na<sub>2</sub>O<sub>ekv.</sub>):
  - CEM I (0,80 % Na<sub>2</sub>O<sub>ekv.</sub>)
  - CEM II (0,90 % Na<sub>2</sub>O<sub>ekv.</sub>)
  - CEM III (0,90 % Na<sub>2</sub>O<sub>ekv.</sub>)



- deklarace obsahu  $\text{Cl}^-$  :

CEM I (0,08 %  $\text{Cl}^-$ ) [7]

Podle studie zabývající se využitelností bypassových odprašků, jejímž autorem je rakouský profesor Christof Lanzerstorfer zjistil, že bypassové odprašky, odváděné pomocí bypassového systému, lze rozdělit do dvou frakcí, a to na jemnou a hrubou. Hrubá frakce, která má sníženou koncentraci chloridů, může být vrácena zpět do procesu výroby cementu. Jemná frakce, obohacená větším množstvím chloridů, může být odváděna na skládky, a nebo ji lze využít k výrobě chloridu draselného (KCl) vyluhováním vodou. V jemné frakci jsou obsaženy také jiné prvky jako jsou: olovo, sodík, měď a kadmium, avšak jejich množství je výrazně nižší ve srovnání s obsahem chloridu a draslíku, obrázek 10. [11]



Obr. 10: Snímek chemického složení bypassového odprašku z elektronového mikroskopu [11]

#### Výhody Bypassového systému

- možnost spalování většího množství alternativních paliv
- předejití odstávkám pecního systému
- vyšší výkon pecní linky
- nižší obsah  $\text{Cl}^-$  v systému pecní linky
- omezení vzniku koroze a opotřebení zařízení

- stabilnější chod pecní linky
- vyšší výkon pecní linky
- rovnoměrnější kvalita vyrobeného slínku
- méně časté čištění pecní linky a tím i menší poškození zařízení

#### Nevýhody Bypassového systému

- instalace dalších zařízení
- zvýšená spotřeba tepelné energie při výrobě slínku
- vyšší spotřeba energie pro odtah a očištění bypassových spalin
- zvýšená emisní zátěž
- energie potřebná pro dopravu odprašků
- možný výskyt velkého množství odprašků (až 250 tun týdně) při 100 % chodu
- negativní vliv na vlastnosti cementu (obsah volného CaO)
- ovlivnění jemnosti cementu [5][7][24]

#### Využití bypassových odprašků

Hrubá frakce bypassových odprašků je vrácena zpět do procesu do mlýnice nebo do výměníku. Jemná frakce se používá jako přísada do cementu (max. 0,5 %), musí se však sledovat vlastnosti cementového slínku. Sleduje se obsah chemických sloučenin, aby nepřesáhly maximální možné limity, které jsou dané na základě vnitropodnikových norem. Bypassové odprašky se zkouší spolu s cementem, kdy se provádí chemický rozbor dle normy ČSN EN 196-2 Metody zkoušení cementu - Část 2: Chemický rozbor cementu. [27]

Jedna z možností využití bypassových odprašků je, že na základě chemismu mohou být odprašky vráceny do procesu výroby portlandského slínku, kde jsou převedeny do mlýnice, a zde se odprašky smísí s portlandským slínkem. Další možností je přidávání odprašků při mletí cementu jako mikropřísady (směs bypassových odprašků s odprašky z filtrů).

Cementárna Rohožník, patřící společnosti CRH (Slovensko) a.s., díky unikátní technologii ReduDust dokáže bypassové odprašky efektivně zpracovávat na technickou sůl (NaCl a KCl), kde potom zbytkový bypassový odprašek může být

použit ve výrobě cementu bez případného obohacení nežádoucími složkami. Sůl je velmi cenným produktem, a je využívána k výrobě hnojiv, nebo k různým procesům v chemickém průmyslu. Díky technologii ReduDust cementárna ušetří nejen náklady vzniklé na likvidaci odprašků, ale i ztracené množství materiálu bypassovým systémem může být efektivně obnoveno.

Extrakce bypassových odprašků technologií ReduDust spočívá v rozmísení odprašků ve vodě, následné filtraci vzniklé suspenze (oddělením vyčištěného bypassového odprašku od solného roztoku) a následné krystalizaci (jednostupňová vakuová tepelná krystalizace, dvoustupňová vakuová tepelná krystalizace a krystalizace chlazením). [16][17]

### **2.6.3. PECE**

Slouží k tepelnému zpracování surovinové směsi na slínek. Předehřátá surovina z výměníku vstupuje do rotační pece proti proudu kouřových plynů. Teplota surovinové moučky stále roste, a dochází k tepelnému rozkladu vápence, kdy uvolněný oxid vápenatý reaguje s dalšími složkami surovinové směsi za vzniku slínkových minerálů. V další fázi se surovina dostává do tzv. slinovacího pásma pece, kde je teplota tak vysoká, že se vytváří tavenina. [12]

Jsou to především: šachtové pece (pouze pro granulovanou surovinu) a rotační pece (vhodné pro mokrý i suchý způsob). Nejčastěji používaná pec v České republice i zahraničí je rotační pec, které jsou dva druhy (dlouhá rotační pec bez výměníku a krátká rotační pec s výměníkem). [3][4]



Obr. 11: Rotační pec s výměníkem v cementárně Mokrá

- ROTAČNÍ PEC

Výrobou rotačních pecí v České republice se zabývá firma PSP Engineering. Dosahuje rychlosti 0,7 - 1,2 otáček/min. Surovina se v peci posouvá rychlostí 35 - 45 cm/min. Pec je ve sklonu 3 - 7°. Délka pece je 100 - 180 m, dle výrobního způsobu a délka plamene je cca 15 m s teplotou cca 2100 °C. Průměr pece je 3 - 6 m. Pec se otáčí pomocí elektromotoru s pastorkem a ozubeným věncem okolo pece.

Samotný výpal suroviny probíhá v následujících krocích. Prvním krokem je sušení suroviny (do 200 °C), pak dochází k přehřívání suroviny (200 - 800 °C), kalcinaci (800 - 1200 °C) a konečnou fází je slinování (1200 - 1450 °C), kde probíhá vlastní tvorba slínku. Odtud je slínek odváděn do chladicího zařízení.

Celková produkce slínku z rotační pece se pohybuje mezi 350 - 1400 tun za 24 hodin. Nejnovější rotační pece s přehříváčem vyprodukují až 4000 tun slínku a s kalcinátorem až 8000 tun za den.

U rotačních pecí lze dobře sledovat, kontrolovat i rychle regulovat postup výroby slínku oproti šachtovým pecím. Mají i mnohem větší výkon než šachtové pece. [1][3][4][12]

#### 2.6.4. CHLADIČE

Surovinová směs prošla výměníkem, kde se předehtřála na cca 800 °C. Z výměníku přešla do rotační pece, a odtud vychází slínek, který je potřeba chladit v chladičích. Chlazení je posledním procesem při výpalu slínku. [2][4]

Chladiče slínku mají dva hlavní úkoly: přenášet teplo (cca 1450 °C) ze slínku zpátky do výrobního procesu a snižovat teplotu slínku. Prudké ochlazení slínku je důležité, protože chceme získat  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Pokud by se slínek rychle nezchladil, vznikl by  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, který nemá prakticky žádné hydraulické vlastnosti. Rychlé zchlazení slínku je důležité nejen pro jeho vhodné mineralogické složení, snadnější melitelnost a dobré jakosti, ale i proto, že teplý slínek znemožňuje jeho mletí (mohlo by dojít k dehydrataci přidávaného sádrovce) a komplikuje jeho dopravu. Vzduchem ochlazený slínek se proto ještě vlhčí malým množstvím vody, což zlepšuje jeho melitelnost, a také to umožní jeho hydrataci ve slínku. [4][24]

Existují dva hlavní typy chladičů: rotační (rourové a planetové chladiče) a roštové (chladiče s oběžným posuvným roštem a chladiče s vratným posuvným roštem, Recupol, Fuller a Kawasaki). Nejpoužívanější jsou chladiče roštové. [1][2][4][24]

Správně vypálený a vychlazený slínek by měl mít zelenošedou až černou barvu a objemovou hmotnost 1100 - 1300 kg/m<sup>3</sup>. Slínek se žlutým zbarvením je nedopálený, má nízkou objemovou hmotnost, je měkký a po kropení vodou se velmi zahřívá a rozpadá. Cementy ze žlutého slínku nejsou objemově stálé a mají malou vaznost. Přepálený slínek je černý s hnědými skvrnami a má větší objemovou hmotnost oproti správně vypálenému slínku. [4]

## 2.7. CEMENTÁRNY V ČESKÉ REPUBLICE

Výroba cementu je v České republice rozdělena mezi čtyři významné výrobce: Českomoravský cement, a.s. (závody Mokrá a Radotín); Cemex CZ, s.r.o. (původně Holcim, a.s.); Lafarge Cement, a.s. (Čížkovice) a Cement Hranice, a.s.

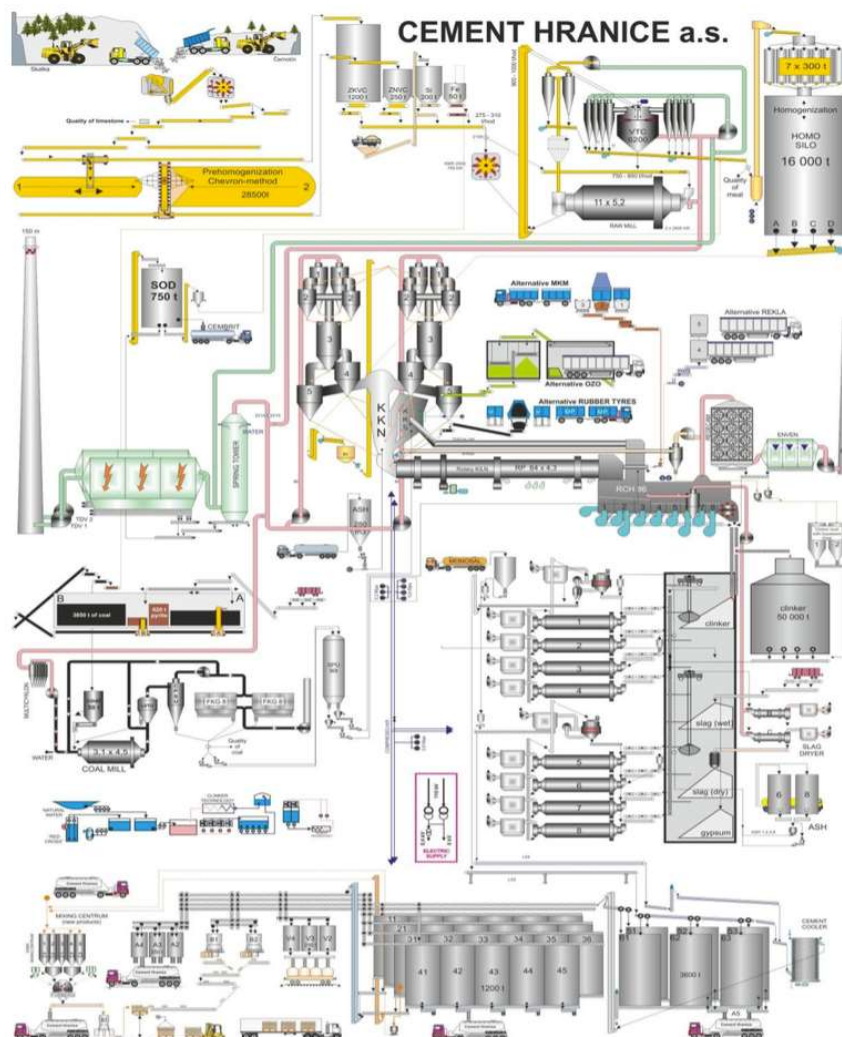


Obr. 12: Umístění cementáren v České republice [22]

Vsoučasnosti všechny provozované cementářské pece jsou konstruovány pro suchý způsob výpalu portlandského slínku s vícestupňovým výměníkem, případně ještě doplněným předkalcinátorem a bypassovým systémem. [12]

### 2.7.1. CEMENT HRANICE, a.s.

Cementárna Cement Hranice, a.s. je založena od roku 1954, kdy začínala s mokřím způsobem výroby cementu. Významnou modernizací cementárna prošla roku 1987, kdy byla vybudována nová výrobní linka se suchým způsobem výroby. Od roku 2004 patří tato společnost pod italský koncern BUZZI UNICEM. Cementárna se zabývá výrobou cementů a maltovinových pojiv. [21]



Obr. 13: Schéma výroby cementu Cement Hranice, a.s. [6]

Pecní systém cementárny je tvořen z pětistupňového dvouvětvového výměníku s kalcinátorem, bypassovým systémem, rotační pece dlouhé 64 metrů a roštového chladiče.

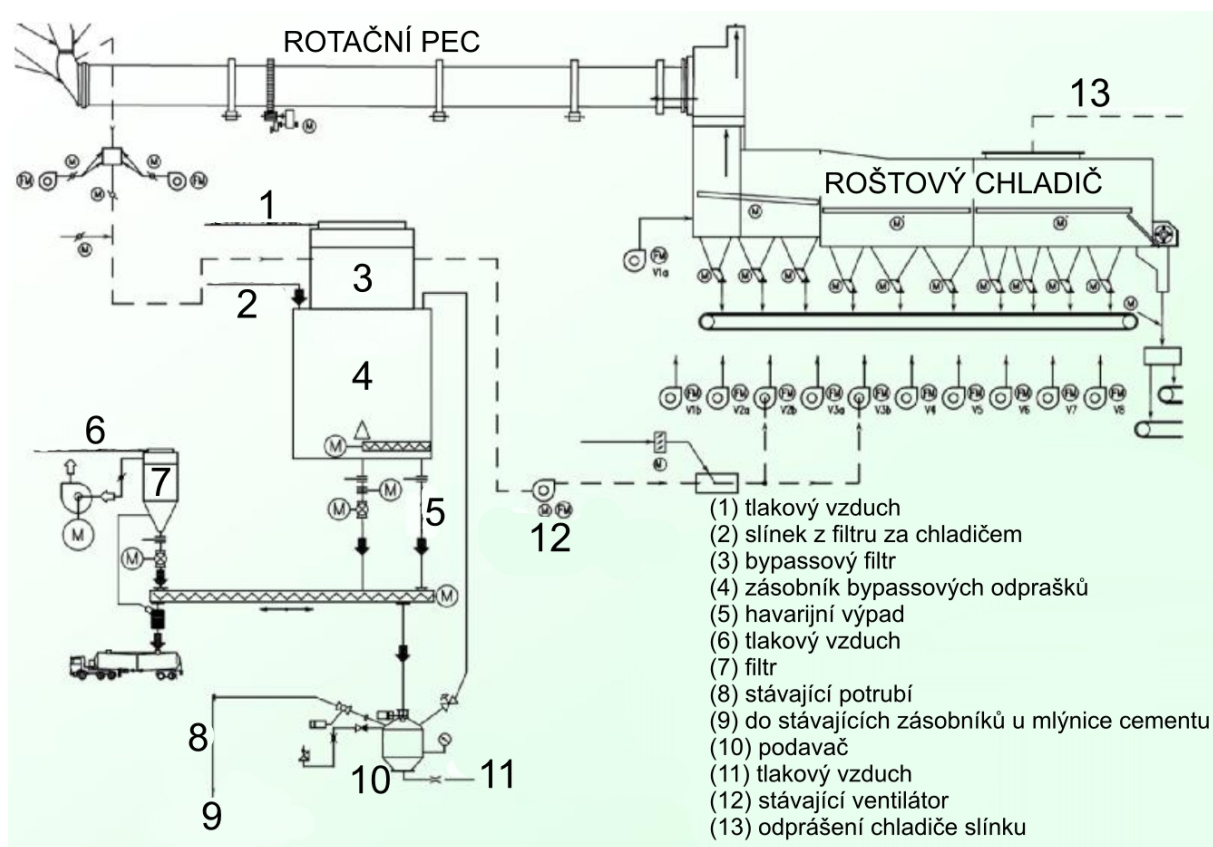
Principem kalcinátoru s výrovou hlavou je udržet co nejdéle surovinovou moučku ve víru. Čím déle se materiál udrží, tím se dosáhne vyššího stupně kalcinace. Jakmile moučka projde čtvrtým stupněm výměníku, pokračuje do kalcinátoru s výrovou hlavou, kde vše vyhoří, a moučka pokračuje dále do páteho stupně výměníku, takzvaných horkých cyklónů, a následně do paty pece. Teplota v těchto místech se pohybuje kolem 1000 °C. Surovinová moučka vstupuje do rotační pece.

Spalovací vzduch je atmosférický vzduch, který je do pecní linky přiváděn za účelem spálení paliva, za vzniku zplodin spalováním. Spalovací vzduch je možné rozdělit na tři složky, a to na primární, sekundární a terciální vzduch. Primární vzduch



je součástí hořákového systému, přes který vstupuje do pecní linky. Sekundární vzduch je horký vzduch, jež je produktem chlazení slínku na první roštové řadě roštového chladiče. Zpravidla je jeho teplota  $>1000^{\circ}\text{C}$ . Vstupuje přes žárovou hlavu do rotační pece, kde se podílí na hoření, a tím z něj vznikají spaliny. Terciární vzduch má teplotu  $>800^{\circ}\text{C}$ . Je také produktem chlazení slínku na prvním roštu roštového chladiče. Terciární vzduch je veden terciérním potrubím do kalcinátoru.

Systém bypassu se nachází v oblasti nad patou pece. Bypassové odprašky jsou odváděny do směšovací komory, kde se i chladí, a dále jsou vedeny do sila bypassových odprašků. Z pecní linky je odtahováno 5 % bypassových plynů. Schéma odtahu bypassových odprašků je znázorněno na Obr. 14.



Obr. 14: Schéma odtahu bypassových odprašků v Cement Hranice, a.s. [5]

Roční produkci bypassových odprašků Cement Hranice, a.s. činí řádově tisíce tun, které jsou následně zpracovávány různými postupy.



Jako palivo pro výpal rotační pece používá cementárna uhlí spolu s alternativními palivy jako jsou směsný odpad (dřevo, papír a plast), drcené pneumatiky, masokostní moučka atd.

Cementárna má vlastní zdroj pitné a dešťové vody (systém retenčních nádrží). Komunální odpadní voda je odváděna do kanalizace. Odpadní dešťová voda po vyčištění se odvádí do přírodního odtokového systému. Dešťová voda je využívána hlavně k technologickému chlazení. [20]

### **2.7.2. ČESKOMORAVSKÝ CEMENT, a.s. závod MOKRÁ a RADOTÍN**

Společnosti Českomoravský cement, Českomoravský beton a Českomoravský šterk patří k předním výrobcům cementu, transport betonu a kameniva v České republice. Tyto společnosti patří k silné mezinárodní skupině HeidelbergCement Group, která je jedním z největších světových dodavatelů stavebních materiálů.

Společnost Českomoravský cement vyrábí cement ve dvou cementárnách: v Mokré u Brna a v Praze - Radotíně. [15]

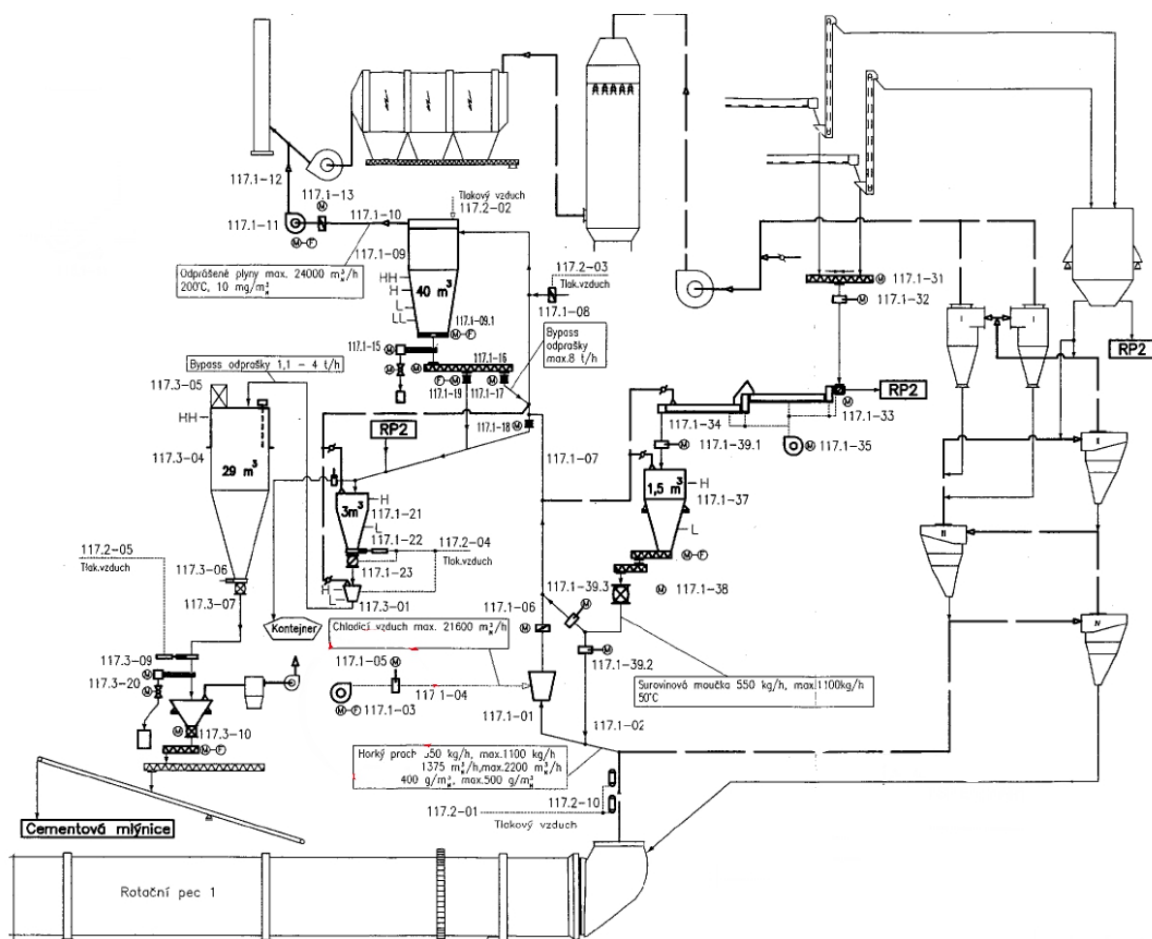
### **2.7.3. Závod RADOTÍN**

Cementárna v Radotíně byla založena roku 1871. Pecní systém cementárny Radotín je složen ze čtyřstupňového výměníku typu Humboldt se systémem bypassu, dvěma rotačními pecemi dlouhými 4 x 58 metrů a CPAG roštového chladiče. Kapacita pecní linky je 950 tun / 24 hodin. [14][15]

Odtah bypassových odprašků z pece je projektován na max 2200 Nm<sup>3</sup>/h. Filtr je zde použit tkaninový REDECAM DP, v provozu je standardně na cca 15 000 Nm<sup>3</sup>/h (max. 24 000 Nm<sup>3</sup>/h) a max. do teploty 260 °C. Bypassové odprašky jsou dopravovány pneumatickým systémem ULRICH (transportní délka cca 140 m, max. kapacita 4 t/h, množství dopravního vzduchu je cca 10 Nm<sup>3</sup>/min) do zásobního sila. Zásobní silo odprašků má nízkou kapacitu, což znemožňuje dostatečnou flexibilitu. Bypassové odprašky jsou dopravovány ze sila přímo do cementových zásobníků.

Expedice odprašků probíhá buď naplněním cisterny nákladního automobilu a nebo naplněním bigbagů (velkoobjemové vaky) a následné naložení do nákladního automobilu. [14]

Zvýšené emise cementárna v Radotíně eliminovala propojením odprašených bypassových plynů s chladičem slínku. Vytvořil se takzvaný uzavřený okruh, kde směs bypassových plynů obsahuje cca 18,5 %  $O_2$ , a tím nahrazuje část sekundárního vzduchu potřebného pro spalování. Tato směs plynů je ještě doplněna množstvím vzduchu, potřebného pro daný úsek, který je přiváděn přísávací klapkou. [14]



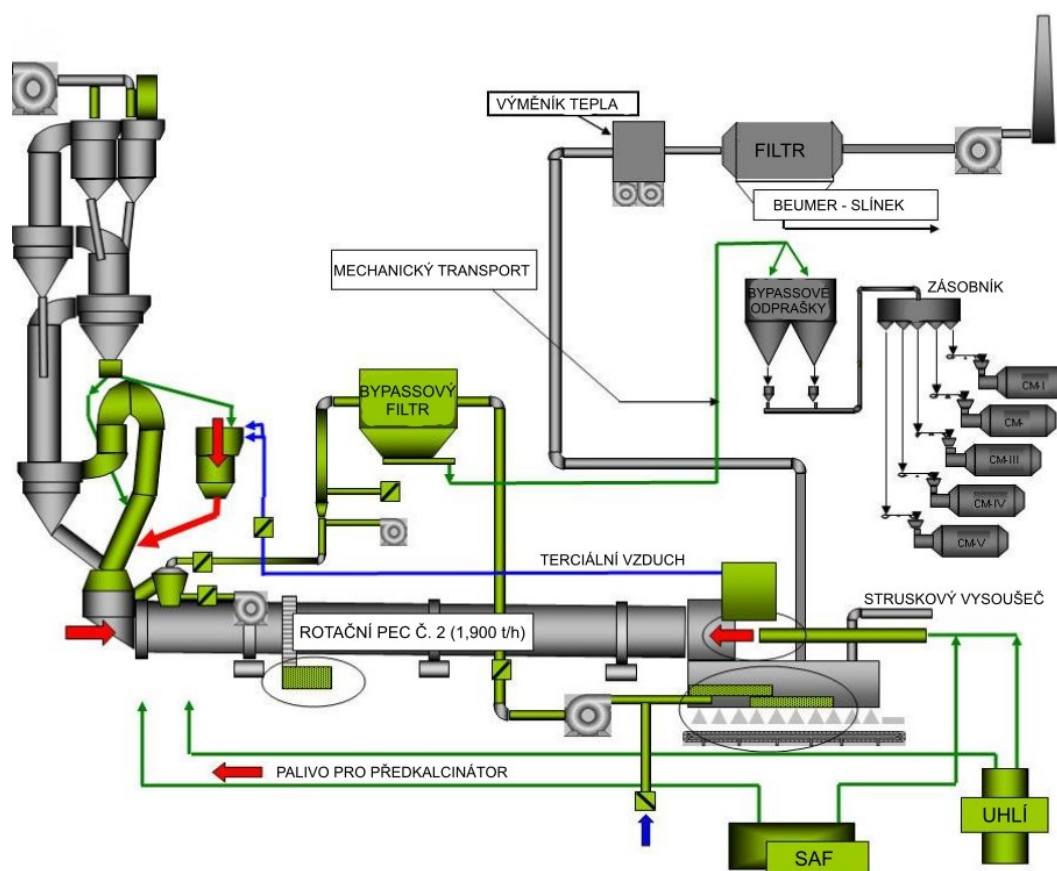
Obr. 15: Schéma odtahu bypassových odprašků v cementárně Radotín [14]

Propojením bypassu s chladičem slínku se významně zredukovaly emise. Emise síry ( $SO_x$ ) se snížily prakticky na nulovou hodnotu, emise  $HCl$  se snížily o cca

80 % a emise HF o cca 85 %. Zvýšila se el. energie kvůli nezbytně dlouhému transportu bypassových plynů do chladiče. [14]

#### 2.7.4. Závod MOKRÁ

Cementárna v Mokré zahájila svůj provoz v roce 1968. Pecní systém závodu Mokrá je složen ze čtyřstupňového výměníku tepla bez kalcinátoru, bypassového systému, rotační pece a roštového chladiče slínku (PSP Engineering). Závod Mokrá vlastní dvě pecní linky (Morava a Republika). [7]



Obr. 16: Schéma pecní linky s recirkulací odprášených bypassových plynů pod rošt chladiče závodu Mokrá [7]

Cílem instalace bypassového systému bylo zvýšení většího množství spalování převážně tuhých alternativních paliv - TAP. Zamezit zalepování přechodové komory a stoupačky, a dosáhnout rovnoměrného nepřerušovaného provozu pece. Cílem

také bylo výrazně omezit emise prachu za chladičem slínku, a také zlepšit řízení chladiče slínku.

Jako hlavní palivo pro výpal slínku je použito: černé uhlí, těžký topný olej (TTO), zemní plyn (ZP). Z tuhých alternativních paliv (TAP) to jsou převážně pneumatiky.

Filtry cementárna původně používala pískového typu (LURGI). Po rekonstrukci a výměně chladiče za typ (vzduch - vzduch), výměněn i filtr za hadicový JET (LURGI).

Teplota v potrubí za směšovací komorou činí okolo 160 °C. Do směšovací komory se odtáhne cca 5500 m<sup>3</sup>/h spalín. Množství chladícího vzduchu činí cca 50 000 m<sup>3</sup>/h.

Kritická hranice pro odstavení pece nastane, když je suma obsahu SO<sub>3</sub> + Cl = 6 %. Bypass je spuštěn při sumě obsahu SO<sub>3</sub> + Cl = (3 - 4) % u linky Morava a 4 % u linky Republika. Linka Morava se drží s nižším procentem (3 - 4), protože saturace škodlivin přes odprašky na lince 2 probíhá pomaleji. I za používání bypassu probíhá pravidelná nucená odstávka pece jednou za 3 - 4 týdny k vyčištění zalepeného výměníku.

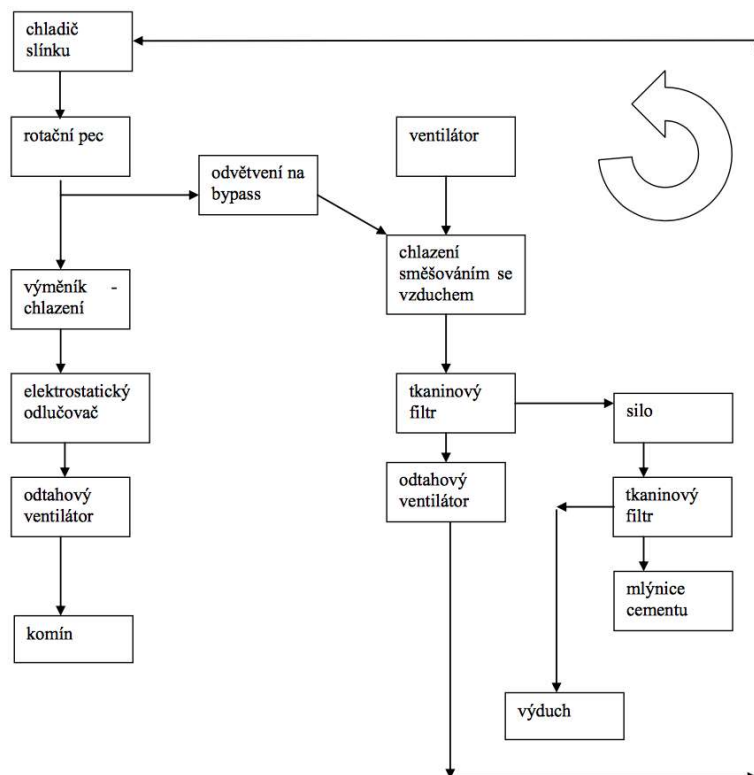
Odběr odprašků bypassem činí okolo 5 %. Bypassový systém je v provozu na 85 % (což tvořilo cca 7000 hodin v roce 2008 u linky č. 1), zbylých 15 % tvoří nutné odstávky a čištění pecního systému. Množství čistých odprašků z bypassu činí cca 100 - 500 kg/h, průměrně je to však 350 kg/h. Množství odprašků je závislé na nastavení odtahu z přechodové komory. Za rok 2008 činila produkce chloridových odprašků v závodě Mokrý 2450 tun. [7]

#### **2.7.5. LAFARGE CEMENT, a.s. ČÍŽKOVICE**

Společnost Lafarge Cement je součástí nadnárodní skupiny LafargeHolcim. Cementárna v Čížkovicích zahájila svoji výrobu cementu v roce 1899. Pecní systém obsahuje jednovětvový pětistupňový cyklónový výměník s předkalcinátorem, pět rotačních pecí a roštový chladič. [2][18]

Z paty pece se odsává vstupním hrdlem cca 4 - 5 % protékajících plynů. Odprašky se prudce zchladí v chladící komoře, tím dojde ke krystalizaci alkalických sloučenin, a jejich navázání na částice prachu odtahované spolu s plyny z paty pece. Vzduchem ochlazené plyny obsahující bypassové odprašky jsou odvedeny do filtru, kde dojde k odloučení odprašků. Bypassové plyny zbavené prachu jsou přivedeny

zpět do chladiče slínku, a odtud jsou nasávány zpět do rotační pece. Jde o uzavřený cyklus. Bypassové odprašky jsou následně dopravovány do sila. [19]



Obr. 17: Schéma bypassového systému Lafarge Cement Čížkovice [19]

Ze sila jsou bypassové odprašky převezeny šnekovými dopravníky do cementového mlýna. Na přesypu odprašek na dopravník slínku do cementového mlýna je umístěn tkaninový filtr s garantovanou prašností na výstupu  $10 \text{ mg/m}^3$ , a čistý vzduch je vrácen zpět do atmosféry.

Druhý filtr slouží k odprašování hubice k nakládce nákladních automobilů. Tento filtr je příležitostně v provozu, pouze při nakládce, a to max. 500 h/rok. [19]

### **3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

#### **3.1. CÍL PRÁCE**

Cílem práce je studium vlastností a využití cementářských bypassových odprašků ve stavebním průmyslu, popřípadě v jiných průmyslových oborech.

#### **3.2. METODIKA A POSTUP PRACÍ**

K experimentu byly použity dva vzorky bypassových odprašků ze dvou tuzemských cementáren. Jelikož byly vzorky suché, mohly být použity bez dalších úprav. Dávka odprašků z každé cementárny činila 100 g. Voda pro extrakci byla použita z vodovodního řadu, a byla dávkována objemově ve výši 0,5 l. Po dávkování byly odprašky důkladně rozmíchány s vodou v nádobě, kde poté probíhala následná extrakce. Nádoba byla umístěna na varnou desku s regulací teploty. Po dosažení požadované teploty 60 °C následovala 10 minutová izotermická výdrž, po které byl vzorek přenesen do nádoby přes filtrační tkaninu. Filtrační zbytek byl podroben druhému stupni extrakce tak, že se přenesl zpět do varné nádoby, kde byl zalit znovu 0,5 l vody, a výše popsáním postupem byl zahříván na danou teplotu po dobu 10 minut, a poté opět přefiltrován, a přenesen do sušárny. Stejným způsobem probíhala i třetí extrakce při téže teplotě 60 °C. Extrakce byly provedeny pro teploty 60 °C, 70 °C a 80 °C na obou vzorcích stejným způsobem, jak je popsáno výše.



Obr. 18: Vzniklý filtrát z extrakce za teploty 70 °C

Filtrát (Obr. 18) ze všech extrakcí byl kvantitativně přenesen do sušárny, kde byl zbaven vody. Po vysušení filtrátu byly vzniklé zkrystalizované odparky (Obr. 19) podrceny v třecí misce na velmi jemný prášek, a následně přeneseny do laboratoří výzkumného ústavu AdMas, kde byla provedena pro bypassový odprašek A i B, a pro extrakci I. – III. stupně, mineralogická analýza pomocí X-Ray difrakční (XRD) analýzy.



Obr. 19: Zkrystalizované odparky po vyjmutí ze sušárny

Pro přehlednost provedených extrakcí uvádím všechny vzorky do Tab. 3.

Tab. 3: Znázornění značení vzorků v následujících rentgenogramech

Označení vzorku	Teplota [°C]	Čas [min]	Stupeň extrakce
A-1-60°C	60	10	I
A-2-60°C	60	10	II
A-3-60°C	60	10	III
A-1-70°C	70	10	I
A-2-70°C	70	10	II
A-3-70°C	70	10	III
A-1-80°C	80	10	I
A-2-80°C	80	10	II
A-3-80°C	80	10	III
B-1-60°C	60	10	I
B-2-60°C	60	10	II
B-3-60°C	60	10	III
B-1-70°C	70	10	I
B-2-70°C	70	10	II
B-3-70°C	70	10	III
B-1-80°C	80	10	I
B-2-80°C	80	10	II
B-3-80°C	80	10	III

### 3.3. POUŽITÉ SUROVINY

V rámci experimentální části bakalářské práce byl použit cementářský bypassový odprašek ze dvou tuzemských cementáren. Jejich rentgenogram je znázorněn na Obr. 21.



### 3.4. POUŽITÉ PŘÍSTROJE

- Indukční vaříč
- Sušárna – Pro vysušení vzorků byla použita horkovzdušná sušárna od firmy Binder typu FD 53, která je umístěna v laboratořích ústavu THD.
- XRD analýza – Rentgenová X-Ray difrakční analýza byla provedena na difraktografu Empyrean od firmy PANalytical, s PIXcel3D detektorem, který je umístěn v komplexní vědecké instituci AdMaS, obrázek XY.

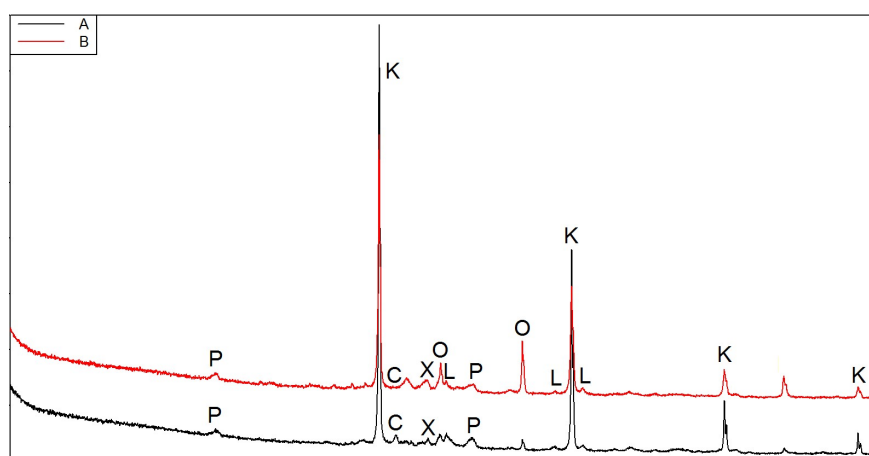
Podmínky měření byly následující: zařetí Cu K-alpha, vlnová délka 1.54184 Å, napětí (kV)/Proud (mA): 45/40, liniový scan, režim 1D, čas na krok 157,845 s, velikost kroku 0,0130°.



Obr. 20: Difraktograf Empyrean od firmy PANalytical

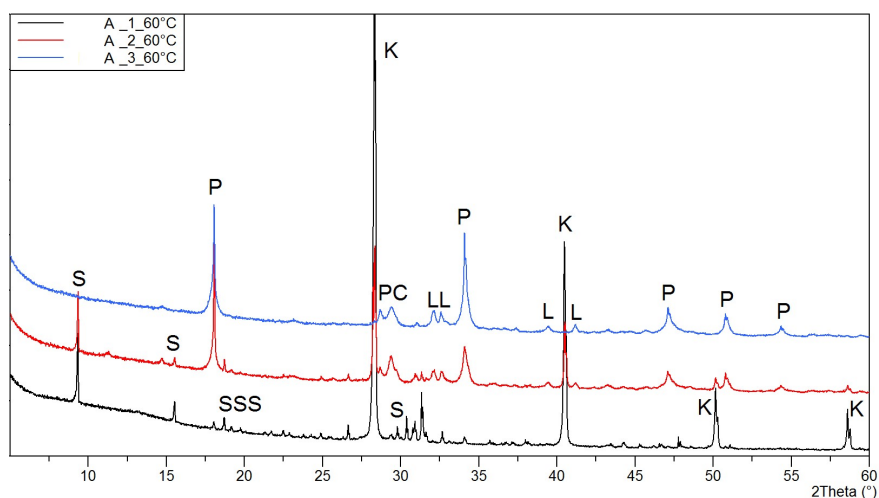
### 3.5. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Vyhodnocení záznamů z XRD analýzy bylo provedeno pomocí programu HighScorePlus a dvou databází, PDF (Powder Diffraction Files database) od ICDD (International Center for Diffraction Data) a ICSD (Inorganic Chemistry Structure Database) od FIZ/NIST (Fachinformationszentrum Karlsruhe/ National Institute of Standards and Technology).

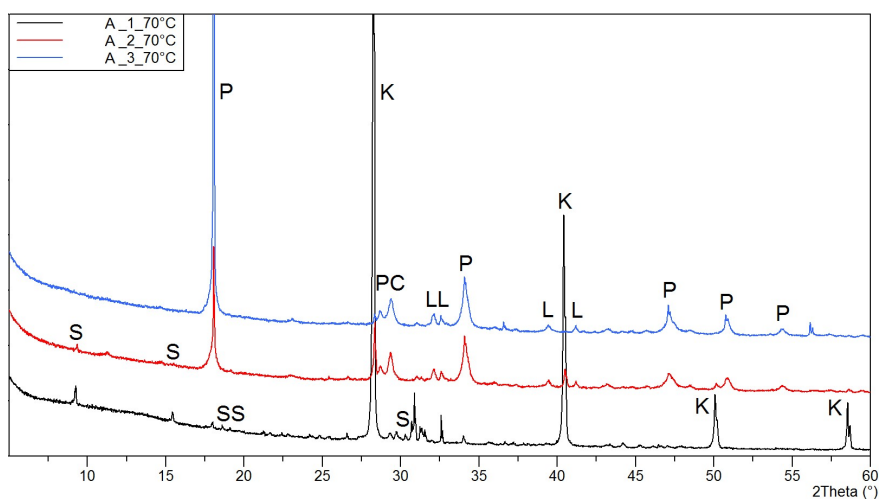


Obr. 21: Záznam z XRD analýzy vstupních surovin vzorků A a B

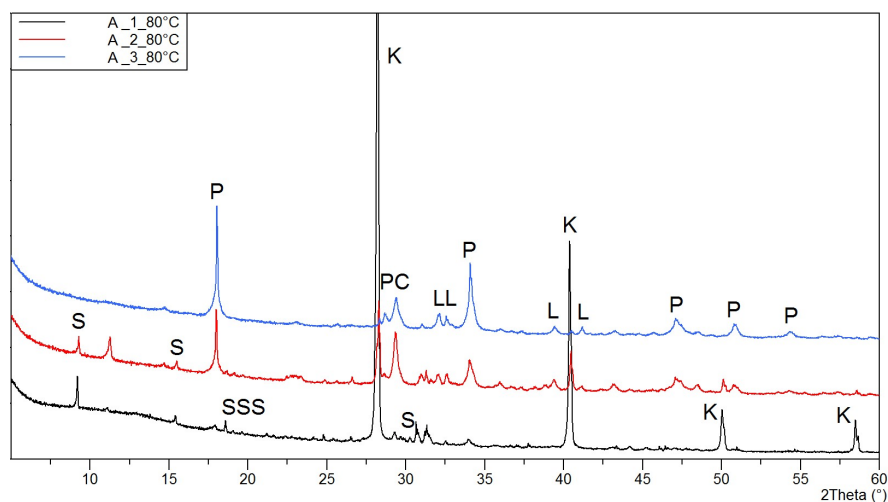
Průběhy XRD analýzy pro jednotlivé extrakce bypassových odprašků vzorku A.



Obr. 22: Rentgenogram vzorku A1, A2 a A3 za teploty 60 °C

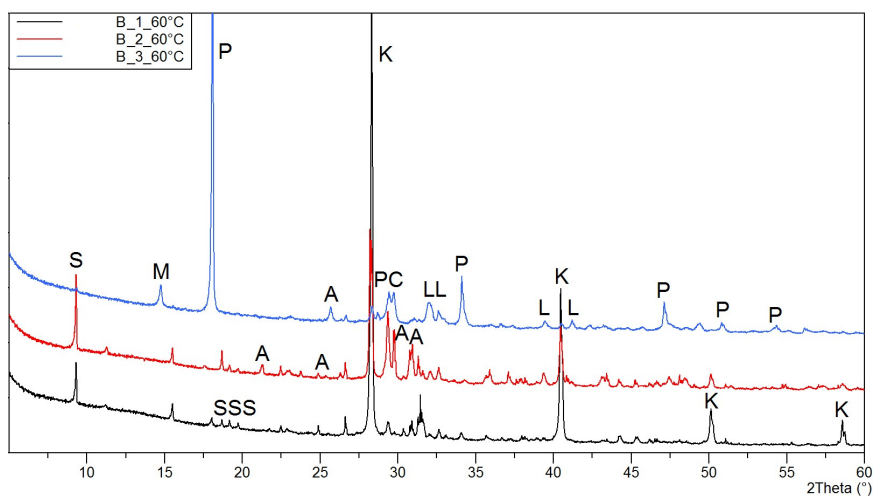


Obr. 23: Rentgenogram vzorku A1, A2 a A3 za teploty 70 °C

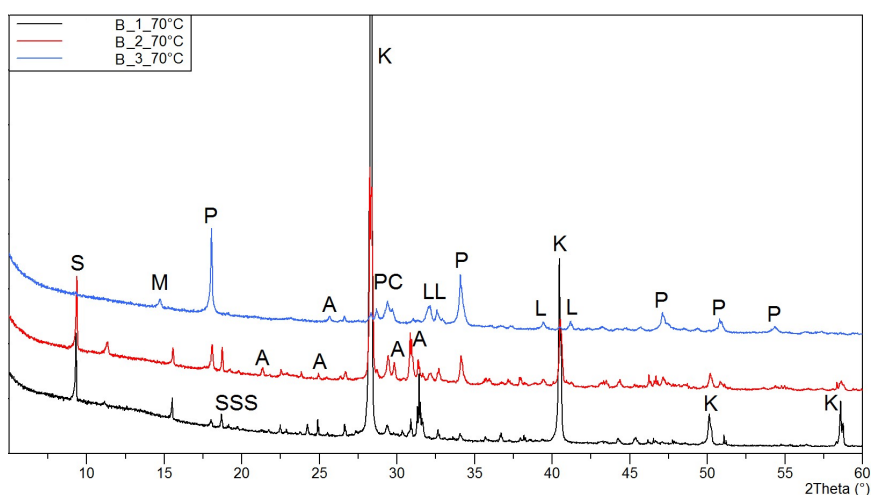


Obr. 24: Rentgenogram vzorku A1, A2 a A3 za teploty 80 °C

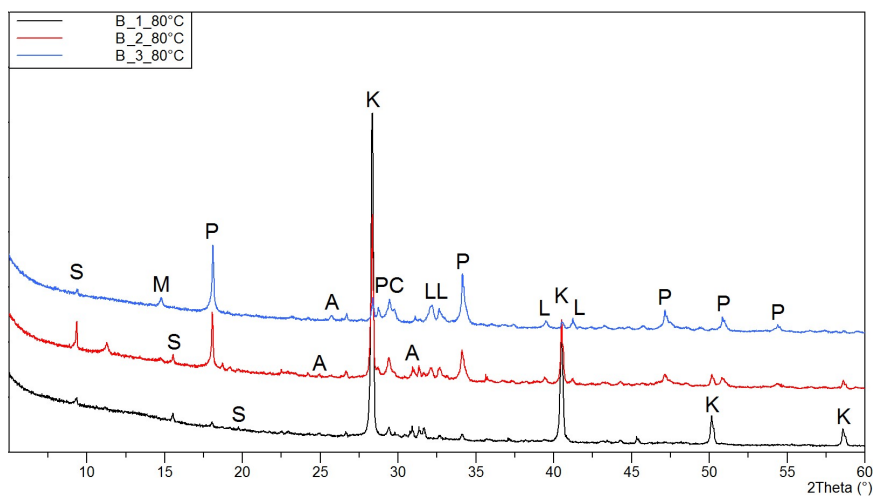
Průběhy XRD analýzy pro jednotlivé extrakce bypassových odprašků vzorku B.



Obr. 25: Rentgenogram vzorku B1, B2 a B3 za teploty 60 °C



Obr. 26: Rentgenogram vzorku B1, B2 a B3 za teploty 70 °C



Obr. 27: Rentgenogram vzorku B1, B2 a B3 za teploty 80 °C

V rentgenogramech analyzovaných vzorcích byly identifikovány tyto minerály:

- A - Arkanit,  $K_2(SO_4)$ ; číslo karty ICSD01-070-1488, d [Å] / I [%]: 4,17/16; 3,50/5; 3,38/13; 2,99/92; 2,88/67.
- C - Kalciť,  $CaCO_3$ ; číslo karty ICSD 00-005-0586, d [Å] / I [%]: 3,03/100.
- K - Sylvit,  $KCl$ ; číslo karty ICSD00-041-1476, d [Å] / I [%]: 3,15/100; 2,23/37; 1,82/10; 1,57/5; 3,15/100.
- L - Larnit (belit),  $Ca_2SiO_4$ ; číslo karty ICSD 00-033-0302, d [Å] / I [%]: 2,75/83; 2,78/100; 2,28/22; 2,17/13.
- O - Lime,  $CaO$ ; číslo karty ICSD 00-037-1497, d [Å] / I [%]: 2,78/36; 2,41/100.
- P - Portlandit,  $Ca(OH)_2$ ; číslo karty ICSD00-044-1481, d [Å] / I [%]: 4,92/72; 2,63/100; 3,11/27; 1,93/30; 1,80/31; 1,69/14.
- S - Syngenit,  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ; číslo karty ICSD00-028-0739, d [Å] / I [%]: 9,49/40; 4,74/16; 4,62/40; 4,50/30; 5,71/55; 3,04/35; 2,86/100.
- X - Aphthitalit,  $K_3Na(SO_4)_2$ ; číslo karty ICSD 00-006-0429, d [Å] / I [%]: 2,85/100.

### 3.6. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Na základě provedené XRD analýzy lze říci, že se zvyšujícím se stupněm extrakce se množství obsažených minerálů zmenšuje. Po první provedené extrakci je sůl (KCl) obsažena v nejvyšší míře. Ve druhé extrakci je sůl zastoupena pouze v minimálním množství. A po třetí provedené extrakci je již bypassový odprašek zcela vyčištěn od nežádoucích solí. Stejný průběh lze pozorovat i u minerálu syngenit. Se zvyšující se teplotou se snižuje obsah arkanitu i soli.

Na Obr. 21 lze pozorovat nižší množství obsaženého vápna ( $\text{CaO}$ ), ale zase vyšší množství kalcitu u vzorku bypassového odprašku (A) oproti vzorku (B).

Extrakce provedené na obou vzorcích bypassových odprašků se povedly dle doložených rentgenogramů, díky nimž je dokázáno, že se zvyšujícím se stupněm extrakce lze docílit úplného vyčištění bypassového odprašku od nežádoucích solí (KCl). Díky provedeným extrakcím lze takto vyčištěný bypassový odprašek použít do výroby cementového slínku.

Získané soli mají vysoké možnosti využití. Je možné je využít v chemickém průmyslu k různým procesům nebo výrobě hnojiv.

## 4. ZÁVĚR

Dle zadání se bakalářská práce zabývala studiem cementářských bypassových odprašků, jejich odběrem z procesu výroby cementu, následnou extrakcí a využitím.

V současnosti většina cementáren spaluje velké množství alternativních paliv ke snížení vysokých nákladů na výpal cementového slínku. Avšak tato paliva, ale i suroviny obsahují velké množství chlóru a alkálií, které unikají do pecního systému. Vyšší koncentrace těchto prvků způsobuje tvorbu usazenin a pecních nálepků v oblasti kalcinátoru a vstupního otvoru pece. Způsobují také zúžení průřezu pece a korozi ocelových dílů. Takto znečištěný pecní systém způsobí několikadenní až týdenní odstávku, kdy je pec nutné vyčistit od usazených pecních nálepků.

K předejití těmto problémům pecní linky je zavedení bypassového systému, který odvádí části proudu vzduchu z přechodového kusu pece do chladicí komory, a následně jej odvádí do filtru, odkud proudí vyčištěný vzduch zpět do pecního systému.

Odebrané bypassové odprašky je pak možné použít jako mikroplnivo přidávané při mletí portlandského slínku, nebo na základě vyhovujícího chemizmu je lze znovu vrátit do procesu výroby portlandského slínku.

Další možností využití bypassových odprašků je získání technické soli (KCl) procesem extrakcí, čímž se zabývala tato bakalářská práce v rámci experimentální části. Provedenou třístupňovou extrakcí bypassových odprašků bylo docíleno oddělení soli od odprašků, a tím využít tyto bypassové odprašky v čisté formě ve výrobě cementu bez případného obohacení nežádoucími složkami. Separovaná sůl je velmi cenným produktem, který lze využít k výrobě hnojiv, nebo k různým procesům v chemickém průmyslu.

V rámci experimentální části bakalářské práce, byly provedeny extrakce na dvou vzorcích bypassových odprašků z tuzemských cementáren. Vyhodnocení bylo provedeno XRD analýzou, kde díky vyhodnoceným rentgenogramům bylo prokázáno, že lze chloridy separovat od bypassových odprašků, a tím získat dva produkty: technickou sůl a čistý bypassový odprašek.

V dalším výzkumu této oblasti extrakcí by se mohly porovnat i vzorky bypassových odprašků z tuzemských cementáren s odprašky ze zahraničních

cementáren. Doporučuje se zameřit na optimalizaci teploty extrakce bypassových odprašků. Dále by se mohl přidat k procesu výzkum o vyluhovatelnosti těžkých kovů.

## 5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. *BJ16 - Maltovin: modul M02*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014. Studijní opory pro studijní programy s prezenční formou studia. ISBN 978-80-214-4973-2.
- [2] FRIDRICHOVÁ, M. *Přednášky Matoviny II*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2013.
- [3] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů*. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. 1988, 516 s.
- [4] VAVŘÍN, František. *Maltovin*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980, 250 s.
- [5] KADLEC, Radomil. *Bypass plynů pecní linky Cement Hranice, a.s.. Informační zpravodaj*. 153 00 Praha 5 – Radotín., Na Cikánce 2 : Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o., 2006. s. 57-58.
- [6] MAGRLA, Radek. Diplomová práce. *Modifikace vlastností portlandských cementů orientovaná na snížení emisí CO<sub>2</sub>*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2013.
- [7] LERCH, Jiří. *Zkušenosti s bypassem plynů pecní linky*[online]. [cit. 2017-04-18] Dostupné z: <https://www.svcement.cz/dokumenty/konference/vapno-cement-ekologie/415-2/>
- [8] BUBÍK, Radomír. Soudobé technologie na efektivní spalování alternativních paliv , bypassy [online]. [cit. 2017-04-18] Dostupné z:



<https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared-prod/svcement.cz/uploads/2016/07/bubik.pdf>

- [9] Českomoravský cement, Příručka technologa – beton [online]. [cit. 2017-02-12] Dostupné z: <http://www.transportbeton.cz/stahnout-soubor?id=3203>
- [10] ČSN EN 197-1 Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití
- [11] LANZERSTORFER, Christof. Residue from the chloride bypass de-dusting of cement kilns: Reduction of the chloride content by air classification for improved utilisation [online]. [cit. 2017-05-04] Dostupné z: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [12] JUNGSMANN, Jiří. *Využívání alternativních paliv v cementárnách snižuje celkové emise ze spalování* [online]. [cit. 2017-05-10] Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/of-04-2015-pdf.pdf>
- [13] MALÁSEK, Jiří. *By-pass rotační cementářské pece* [online]. [cit. 2017-02-12] Dostupné z: <https://www.stavebni-technika.cz/clanky/by-pass-rotacni-cementarske-pece>
- [14] BOHUNEK, Jan. *Provozní zkušenosti s bypassy cementárna Radotín* [online]. [cit. 2017-02-12] Dostupné z: <http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/provozni-zkusenosti-s-bypassy-plynu-pecnich-linek-v-ceskomoravsky-cement-a-s-zavod-radotin.pdf>
- [15] *40 let závodu Mokrá* [online]. [cit. 2017-02-14] Dostupné z: <http://www.heidelbergcement.cz/cs/kontakty/cmc/vyrobní-zavody/mokra>
- [16] ReduDust. A TEC BYPASS DUST TREATMENT SYSTEM - AN ECONOMIC PROCESS FOR A WASTE FREE REWORKING OF BYPASS DUST [online]. [cit. 2017-05-08] Dostupné z: [http://www.atec-ltd.com/images/A\\_TEC\\_Brochure\\_ReduDust\\_en.pdf](http://www.atec-ltd.com/images/A_TEC_Brochure_ReduDust_en.pdf)

- [17] Cementárna Rohožník[online]. [cit. 2017-05-08] Dostupné z: <http://www.crhslovakia.com/profil/cementaren-rohoznik/>
- [18] *Lafarge v České republice* [online]. [cit. 2017-04-16] Dostupné z: [http://www.lafarge.cz/wps/portal/cz/1\\_1\\_1-Historie](http://www.lafarge.cz/wps/portal/cz/1_1_1-Historie)
- [19] KREJČOVÁ, Jitka. *Silo odprašků pro chloridový bypass*[online]. [cit. 2017-04-16] Dostupné z: [https://portal.cenia.cz/eiasea/download/RUIBX1VMSzY3NV9vem5hbWVuaURPQ18xLnBkZg/ULK675\\_oznameni.pdf](https://portal.cenia.cz/eiasea/download/RUIBX1VMSzY3NV9vem5hbWVuaURPQ18xLnBkZg/ULK675_oznameni.pdf)
- [20] Cement Hranice [online]. [cit. 2017-04-02] Dostupné z: <http://www.cement.cz/online/cz/Domcstrnka/Trvaleudritelnrozvoj/Publikace/documento864.html>
- [21] Cement Hranice [online]. [cit. 2017-04-02] Dostupné z: <http://www.cement.cz/online/cz/Domcstrnka/Ospole269nosti.html>
- [22] Anorganická pojiva [online]. [cit. 2017-01-22] Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka\\_pojiva.html#cemCM](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#cemCM)
- [23] PSP Engineering [online]. [cit. 2017-03-16] Dostupné z: <http://www.pspeng.com/cz/>
- [24] *Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého*[online]. [cit. 2017-03-21] Dostupné z: [https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared\\_prod/svcement.cz/uploads/2016/06/bref-cz.pdf](https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared_prod/svcement.cz/uploads/2016/06/bref-cz.pdf)
- [25] SVCEMENT [online]. [cit. 2017-03-21] Dostupné z: [https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared\\_prod/svcement.cz/uploads/2016/07/data\\_2015.pdf](https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared_prod/svcement.cz/uploads/2016/07/data_2015.pdf)
- [26] Cembureau - The European Cement Association[online]. [cit. 2017-03-14] Dostupné z: <https://cembureau.eu/>

- [27] ResearchGate [online]. [cit. 2017-03-14] Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/258628622\\_fig6\\_Figure-1-Ternary-CaO-Al2O3-SiO2-diagram-showing-the-composition-of-major-clinker-phases](https://www.researchgate.net/figure/258628622_fig6_Figure-1-Ternary-CaO-Al2O3-SiO2-diagram-showing-the-composition-of-major-clinker-phases)
- [28] Trends in cement kiln pyroprocessing [online]. [cit. 2017-03-11] Dostupné z: [http://www.zkg.de/en/artikel/zkg\\_2012\\_02\\_Trends\\_in\\_cement\\_kiln\\_pyroprocessing\\_1368471.html](http://www.zkg.de/en/artikel/zkg_2012_02_Trends_in_cement_kiln_pyroprocessing_1368471.html)

## 6. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Výroba cementu v EU a ve světě (1950 - 2006) [1].....	12
Obr. 2: Světová výroba cementu (2001 – 2015) [3].....	12
Obr. 3: Schéma obecného procesu výroby cementu [1].....	13
Obr. 4: Schéma suchého výrobního procesu [6][9] .....	18
Obr. 5: Schéma polosuchého výrobního procesu [6][9].....	18
Obr. 6: Schéma mokrého výrobního procesu [6][9] .....	19
Obr. 7: Fázový diagram soustavy CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [13] .....	23
Obr. 8: Schéma pecního systému [15] .....	28
Obr. 9: Schéma výměníku HUMBOLDT s předkalcinátorem [1].....	30
Obr. 10: Snímek chemického složení bypassového odprašku z elektronového mikroskopu [33] .....	33
Obr. 11: Rotační pec s výměníkem v cementárně Mokrá.....	36
Obr. 12: Umístění cementáren v České republice [7].....	38
Obr. 13: Schéma výroby cementu Cement Hranice, a.s. [22] .....	39
Obr. 14: Schéma odtahu bypassových odprašků v Cement Hranice, a.s. [20].....	40
Obr. 15: Schéma odtahu bypassových odprašků v cementárně Radotín [26] .....	42
Obr. 16: Schéma pecní linky s recirkulací odprášených bypassových plynů pod rošt chladiče závodu Mokrá [29].....	43
Obr. 17: Schéma bypassového systému Lafarge Cement Čížkovice [28].....	45
Obr. 18: Vzniklý filtrát z extrakce za teploty 70 °C.....	47
Obr. 19: Zkrystalizované odparky po vyjmutí ze sušárny .....	47
Obr. 20: Difraktograf Empyrean od firmy PANalytical.....	49
Obr. 21: Záznam z XRD analýzy vstupních surovin vzorků A a B.....	50

Obr. 24: Rentgenogram vzorku A1, A2 a A3 za teploty 80 °C .....	51
Obr. 22: Rentgenogram vzorku A1, A2 a A3 za teploty 60 °C .....	51
Obr. 23: Rentgenogram vzorku A1, A2 a A3 za teploty 70 °C .....	51
Obr. 25: Rentgenogram vzorku B1, B2 a B3 za teploty 60 °C .....	52
Obr. 26: Rentgenogram vzorku B1, B2 a B3 za teploty 70 °C .....	52
Obr. 27: Rentgenogram vzorku B1, B2 a B3 za teploty 80 °C .....	52

## 7. SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Chemické složení portlandského slínku [8][5] .....	23
Tab. 2: Fázové složení portlandského slínku [6][8][9].....	25
Tab. 3: Znázornění značení vzorků v následujících rentgenogramech.....	48